

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 232, Heft 2

23. April 1937

Das Atomgewicht des Erbiums

II. Mitteilung

Von O. HÖNIGSCHMID und F. WITTNER¹⁾

Vor drei Jahren veröffentlichte der eine von uns in Gemeinschaft mit W. KAPFENBERGER²⁾ eine Untersuchung über das Atomgewicht des Erbiums, zu welcher ein von W. PRANDTL³⁾ hergestelltes und von ihm als rein angesehenes Erbiumpräparat verwendet worden war. Diese Bestimmung ergab für das gesuchte Atomgewicht den vom international gültigen stark abweichenden Wert 165,2, welcher von den Autoren im Vertrauen auf die behauptete Reinheit des Erbiumpräparates als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Erbiums betrachtet wurde.

Auf Grund dieser Veröffentlichung erbat F. W. ASTON⁴⁾ eine Probe des verwendeten Erbiummaterials zwecks einer massenspektroskopischen Untersuchung. Das Resultat derselben war recht überraschend, da in diesem Element nur die Isotope 166, 167, 168 und 170 festgestellt werden konnten, aus deren Mengenverhältnis ASTON das chemische Atomgewicht $\text{Er} = 167,15$ berechnete.

Da als leichtestes Isotop eindeutig nur jenes mit der Masse 166 festgestellt wurde, mußte der von uns mitgeteilte Atomgewichtswert 165,20 falsch sein. In den folgenden zwei Jahren beschäftigten wir uns deshalb mit zahlreichen Versuchen zur Aufklärung dieser Diskrepanz. Wir suchten zunächst den Fehler in unserer Bestimmungsmethode, weshalb der ältere von uns sowie sein Assistent Dr. SACHTLEBEN unabhängig voneinander mit frisch hergestelltem Erbiumtrichlorid Analysen ausführten, um so einen persönlichen Fehler auszuschließen. Da stets das Resultat das gleiche blieb, führten wir Atomgewichtsbestimmungen nach der Sulfatmethode aus, indem

¹⁾ Die ersten orientierenden Analysen wurden von Herrn Dr. R. SCHLEE ausgeführt.

²⁾ O. HÖNIGSCHMID u. W. KAPFENBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 97.

³⁾ W. PRANDTL, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 157.

⁴⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. (A), 146 (1934), 46.

kristallisiertes Erbiumsulfat entwässert und das gewogene Sulfatanhydrid zu Oxyd verglüht wurde. Doch auch hier ergab sich stets eindeutig der niedrige Wert. Damit war erwiesen, daß der Fehler nicht in unseren Messungen zu suchen sei.

Als einzige Erklärung für unser niedriges Atomgewicht blieb somit zwangsläufig nur die Annahme, daß das analysierte Erbiumpräparat keineswegs so rein sei, wie von uns bisher im Vertrauen auf die Befunde anderer angenommen worden war. Der ältere von uns wandte sich deshalb an Frau Dr. IDA NODDACK mit der Bitte, sich für die uns beschäftigende Frage zu interessieren und das Präparat einer genauen röntgenspektroskopischen Untersuchung zu unterziehen. Das Ergebnis der bereitwilligst zugesagten Überprüfung war für uns sehr überraschend. Frau IDA NODDACK stellte schon auf Grund der ersten orientierenden Aufnahme qualitativ einen erheblichen Gehalt an Yttrium sowie das Vorhandensein von Holmium, Thulium und Ytterbium fest. Die quantitative röntgenspektroskopische Analyse, ausgeführt nach der von Frau IDA NODDACK¹⁾ im Vorjahre beschriebenen Methode, ergab das folgende Ergebnis:

Erbium	= Hauptmenge
Holmium	= $2,9 \pm 0,3$ Atom-%
Thulium	= $3,9 \pm 0,3$ „
Ytterbium	= $2,7 \pm 0,3$ „
Yttrium	= $2,93 \pm 0,06$ „

Der Yttriumgehalt wurde durch mehrere vergleichende Messungen besonders genau festgestellt.

Das von uns seinerzeit untersuchte Erbiumpräparat enthält demnach 12,43 Atom-% an fremden Erden, war somit für eine Atomgewichtsbestimmung gänzlich ungeeignet. Wir hatten dieses Präparat seinerzeit zu Beginn unserer ersten Erbiumuntersuchung, wie in der bezüglichen Veröffentlichung mitgeteilt, auch an G. v. HEVESY zur Untersuchung auf Yttrium übersandt, da sich uns bei der ersten Feststellung des niedrigen Atomgewichtswertes der Verdacht aufdrängte, daß diese Erniedrigung gegenüber dem internationalen Wert durch einen geringen Yttriumgehalt verursacht sein könnte. Aus jetzt nicht mehr feststellbaren Gründen war v. HEVESY damals der Yttriumgehalt entgangen, während er bei einer zweiten Untersuchung, die nach der Veröffentlichung unserer ersten Mitteilung und nach dem Bekanntwerden des ASTON'schen Befundes ausgeführt wurde, in demselben Präparat quantitativ etwa 4 Atom-% Thulium und qualitativ ähnliche Mengen Holmium und

¹⁾ I. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 337.

Ytterbium nachweisen konnte. Auf Yttrium hat er bei dieser zweiten Untersuchung im Vertrauen auf seinen ersten negativen Befund leider nicht mehr geprüft.

Korrigiert man das von uns seinerzeit zu 165,2 bestimmte Atomgewicht des Erbiumpräparates von W. PRANDTL auf Grund der quantitativen Analyse von Frau I. NODDACK für die Beimengung fremder Erden, indem man für deren Atomgewichte die ASTON'schen Werte, $Ho = 164,91$, $Tm = 168,91$ und $Yb = 173,2$ einsetzt, so berechnet sich das wahre Atomgewicht des Erbiums zu 167,35. Dieser Wert stimmt angesichts der angegebenen Fehlergrenzen und bei Berücksichtigung der Unsicherheit der verwendeten Atomgewichte mit ASTON's Erbiumwert sehr nahe überein. Werden z. B. bei Verwendung der gleichen Hilfsatomgewichte für den Gehalt an schwereren Erden die höchsten und für jenen an leichteren Erden die innerhalb der Fehlergrenzen zulässigen niedrigsten Werte eingesetzt, so erniedrigt sich das berechnete Atomgewicht auf 167,26.

Inzwischen war es durch Vermittelung von Frau I. NODDACK gelungen Herrn Dr. W. FEIT, einen Spezialisten auf dem Gebiete der Seltenen Erden, für die uns beschäftigende Frage zu interessieren, und er erklärte sich bereit, für eine Atomgewichtsbestimmung ein möglichst reines Erbiumpräparat herzustellen, dessen fortschreitende Reinigung Frau I. NODDACK röntgenspektroskopisch verfolgen wollte. Im Laufe von mehreren Monaten war er bei einer Fraktion angelangt, die neben Erbium nur noch $0,37 \pm 0,02$ Atom-% Yttrium und $0,42 \pm 0,03$ Atom-% Thulium enthielt. Diese Fraktion wurde uns zur Atomgewichtsbestimmung übergeben. Da der Gehalt an fremden Erden klein ist und überdies mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmt wurde, war zu erwarten, daß die Untersuchung dieses Präparates ein genaues Atomgewicht des Erbiums ergeben würde. Tatsächlich berechnet sich aus dem von uns für diese Erbiumfraktion gefundenen Atomgewicht 166,96 unter Berücksichtigung der bekannten Gehalte an Yttrium und Thulium für das reine Erbium der Wert 167,24, der praktisch identisch ist mit dem von ASTON bestimmten.

Damit erscheint die beunruhigende Diskrepanz zwischen unserem niedrigen und dem höheren ASTON'schen Erbiumwert in befriedigender Weise aufgeklärt.

Experimenteller Teil

Wir führten die Atomgewichtsbestimmung des von W. FEIT hergestellten Erbiumpräparates durch die Analyse des Erbiumchlorids

aus. Das erhaltene Oxyd wurde in konstant siedender Salzsäure gelöst und aus der stark sauren Lösung mit Oxalsäure das Oxalat ausgefällt, dieses zu Oxyd verglüht und die Oxalatfällung nochmals wiederholt. Das schließlich erhaltene reine Oxyd wurde in destillierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff das kristallisierte Erbiumtrichlorid zur Abscheidung gebracht.

Die Entwässerung des durch Zentrifugieren in Platintrichtern von der Mutterlauge getrennten Chlorids erfolgte nach vorgehender Trocknung im Vakuumexsikkator in der schon von O. HÖNIGSCHMID und W. KAPPENBERGER beschriebenen Weise durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorwasserstoff bei allmählich bis auf 450° gesteigerter Temperatur.

In der Lösung des gewogenen Chlorids wurden in üblicher Weise die beiden Verhältnisse $\text{ErCl}_3 : 3 \text{Ag} : 3 \text{AgCl}$ mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Nach orientierenden gravimetrischen Bestimmungen, die Aufschluß gaben über die Höhe des zu erwartenden Atomgewichtes wurden sechs gravimetrische Titrations und darauf folgend ebensoviel gravimetrische Bestimmungen des gefällten Chlorsilbers ausgeführt. Die Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert¹⁾.

Verhältnis $\text{ErCl}_3 : 3 \text{Ag} : 3 \text{AgCl}$

Nr.	ErCl_3	Ag	$\text{ErCl}_3 : \text{Ag}$	Atomgew. von Er	AgCl	$\text{ErCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	Atomgew. von Er
1	2,51386	2,97656	0,84455	166,960	3,95499	0,63562	166,952
2	3,53255	4,18243	0,84462	166,981	5,55730	0,63566	166,970
3	2,15972	2,55725	0,84455	166,959	3,39780	0,63562	166,954
4	3,03007	3,58787	0,84453	166,953	4,76709	0,63562	166,954
5	2,62962	3,11371	0,84453	166,953	4,13701	0,63563	166,958
6	4,53536	5,37025	0,84453	166,954	7,13535	0,63562	166,952
		Mittel	0,84455	166,960		0,63563	166,957

Diese zwölf Bestimmungen geben als Mittel für das Atomgewicht des Erbiumpräparates von W. FEIT den Wert 166,96 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,007$.

Da das Präparat nach der von Frau I. NODDACK ausgeführten quantitativen röntgenspektroskopischen Analyse folgende Zusammensetzung besitzt:

Erbium = Hauptmenge
 Yttrium = $0,37 \pm 0,02$ Atom-%
 Thulium = $0,42 \pm 0,03$ „

¹⁾ Für das spez. Gew. des ErCl_3 wurde der Wert 4,1 in Rechnung gesetzt.

berechnet sich das Atomgewicht des reinen Erbiums zu $\text{Er} = 167,24$. ASTON berechnet aus dem Massenspektrum als Mittelwert das Massenatomgewicht $167,24 \pm 0,2$. Bei Umrechnung auf die chemische Basis und Berücksichtigung des zu -3 geschätzten Packungsanteils und des Umrechnungsfaktors 1,00022 ergibt sich für das chemische Atomgewicht des Erbiums der Wert $167,15 \pm 0,2$. Unser Wert stimmt demnach mit diesem auf physikalischem Wege ermittelten Atomgewicht innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen vollkommen überein.

Da der von uns berechnete Wert 167,24 außer mit den Fehlern unserer Bestimmungen auch noch mit jenen der quantitativen röntgenspektroskopischen Analyse behaftet ist, erscheint die zweite Dezimale recht unsicher. Der Wert erniedrigt sich auf 167,22, wenn für den Gehalt an Yttrium der niedrigste und für Thulium der höchste zulässige Wert in Rechnung gesetzt wird.

Wir betrachten deshalb den auf eine Dezimale abgerundeten Wert

$$\text{Er} = 167,2$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Erbiums.

Zusammenfassung

1. Durch eine von Frau IDA NODDACK ausgeführte quantitative röntgenspektroskopische Analyse wurde festgestellt, daß das seinerzeit von HÖNIGSCHMID und KAPFENBERGER zur Atomgewichtsbestimmung benutzte und als rein angesehene Erbiumpräparat, das von W.PRANDTL hergestellt und beschrieben worden war, 12,43 Atomprozent an fremden Erden, und zwar Yttrium, Holmium, Thulium und Ytterbium, enthielt, demnach für eine solche Untersuchung gänzlich ungeeignet war. Damit ist auch die Diskrepanz zwischen dem gefundenen niedrigen Wert 165,2 und dem von F. W. ASTON aus dem Massenspektrum des gleichen Präparates berechneten $167,17 \pm 0,2$ aufgeklärt. Bei Berücksichtigung der fremden Beimengungen berechnet sich für das wahre Atomgewicht des Erbiums der Wert 167,35, der innerhalb der Fehlergrenzen mit ASTON's Zahl übereinstimmt.

2. Dr. W. FEIT stellte ein Erbiumpräparat her, das nach Frau NODDACK's röntgenspektroskopischen Analysen neben Erbium an fremden Erden nur $0,37 \pm 0,02$ Atom-% Yttrium und $0,42 \pm 0,03$ Atom-% Thulium enthielt. Die Analyse des aus diesem Erbium-

präparat hergestellten Trichlorids ergab für das Atomgewicht den Wert 166,96. Bei Berücksichtigung des Gehaltes an fremden Erden berechnet sich für das wahre Atomgewicht des Erbiums der Wert 167,2, der mit ASTON's auf physikalischem Wege berechneten Atomgewicht vollkommen übereinstimmt.

Zum Schlusse möchten wir Frau IDA NODDACK sowie Herrn Dr. W. FEIT für ihre wertvolle Mitarbeit, durch welche sie uns die Durchführung dieser Untersuchung und damit die Aufklärung einer störenden Diskrepanz ermöglichten, unseren besten Dank aussprechen.

München, *Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1937.

Entmischung in kristalloiden Neutralsalzlösungen, analog der Komplexkoazervation von Biokolloidsolen

Von H. G. BUNGENBERG DE JONG und K. C. WINKLER

Mit 12 Abbildungen im Text

§ I. Einleitung

Aus Mischungen entgegengesetzt geladener hydrophiler Biokolloidsole kann sich unter Umständen eine, die beiden Kolloide reichlich enthaltende Flüssigkeit abscheiden. Diese besonders geartete Entmischung, die wir Komplexkoazervation¹⁾ nannten, haben wir eingehend an dem Beispiel: positive Gelatine — negatives Gummiarabikum studiert²⁾. Messungen der Viskosität, der ζ Potentiale derartiger Systeme, ihr Verhalten Neutralsalzen gegenüber, sowie die Analyse der stofflichen Zusammensetzung der beiden Schichten, führten zu der folgenden Vorstellung:

Entgegengesetzt geladene Teilchen ziehen einander an, während die Hydratation dieser Teilchen ihrem Berührungsbestreben entgegenwirkt³⁾. Bei einem bestimmten Teilchenabstand stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein (vgl. Abb. 1). In dem neu entstandenen Feld ist weniger Wasser gebunden als in dem ursprünglichen Sol; die Bindung des Wassers ist jedoch

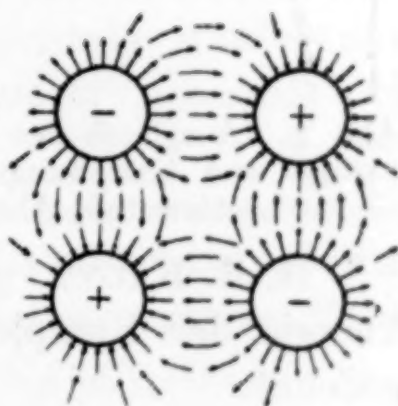


Abb. 1. Schema

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG u. Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. **212** (1929), 318; **221** (1930), 182, 392, 403; **232** (1931), 338; **234** (1931), 367. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung der Komplexkoazervation: H. G. BUNGENBERG DE JONG, La Coacervation et son importance en Biologie. Hermann et Cie., Paris 1936, Tome I.

²⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG u. W. A. L. DEKKER, Kolloidchem. Beih. **43** (1935), 143 und **43** (1936), 213.

³⁾ Bei der Komplexkoazervation sind die Gegenionen der Biokolloide im Prinzip nicht aktiv beteiligt. In genügend verdünnten Systemen und bei günstigem Mischungsverhältnis finden sich die Gegenionen nunmehr als Neutralsalz in der kolloidarmen Schicht vor. Die Rolle der Gegenionen ist bei weniger günstigen Bedingungen der Komplexkoazervation entgegenwirkend, wodurch kompliziertere Verhältnisse entstehen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

durchschnittlich fester, d. h. die Wasserdipole besitzen weniger freie Energie¹⁾. Dies ermöglicht die Abscheidung des Koazervates von dem „Freien Wasser“.

Zur Illustration dieser Verhältnisse sei auf Abb. 2 verwiesen²⁾. Es sind in derselben zwei Potentialkurven, die eine für die Attraktionskräfte (a), die andere für die von der Hydratation gegebenen Abstoßungskräfte (r) als Funktionen der Teilchen-

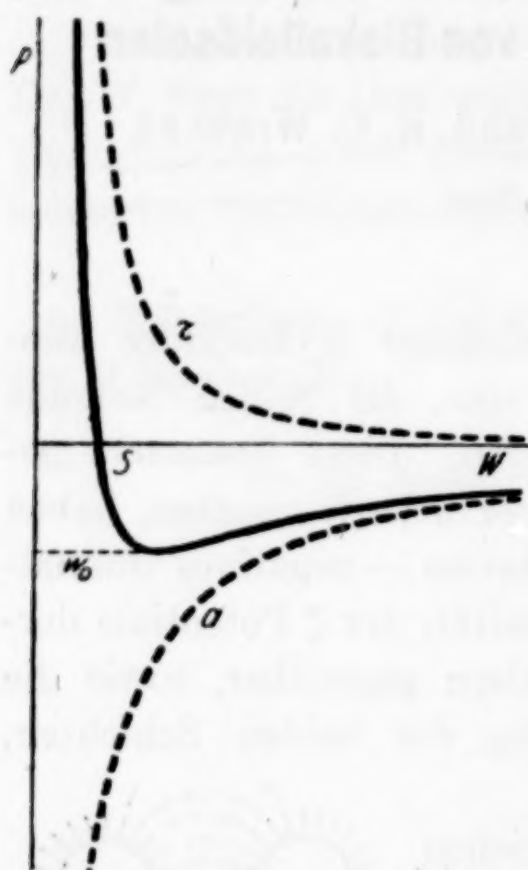


Abb. 2. Ausgleich der Attraktions- und Abstoßungskräfte bei bestimmtem Abstand

abstände (w) ersichtlich. Die Summierung dieser beiden Kurven gibt die eingezeichnete Kurve s . Bei einem bestimmten Abstand von der Teilchenwand w_0 besteht das Energieminimum.

Im Einklang damit nimmt der mittlere Abstand der Kolloidteilchen im Koazervat, d. h. der analytisch bestimmbare Wassergehalt zu, falls z. B. die Attraktionskräfte erniedrigt werden. Bei genügender Abschwächung, z. B. durch Neutralsalzzusatz, wird die Koazervation sogar aufgehoben, offenbar dadurch die Verschiebung der Kurve S nach rechts das Minimum zunehmend undeutlicher wird und endlich verschwindet.

H. R. KRUYT und H. G. BUNGENBERG DE JONG haben die Theorie der Komplexkoazervation auf ionendisperse Systeme ausgedehnt.

Da in der genannten Theorie auf irgendwelche „typisch kolloiden“ Eigenschaften keine Rücksicht genommen wurde, ist nicht einzusehen, warum nicht in jedem System entgegengesetzt geladener, stark hydratisierter Partikelchen in Wasser diese Koazervation bzw. Entmischung auftreten könnte. Es wird also auch in Gemischen ionendisperser Elektrolytlösungen eine analoge Entmischung auftreten können, die als Komplexkoazervation von zwei der vier vorhandenen Ionen aufzufassen ist. Dies ist umso mehr der Fall, als die Autokomplexkoazervation (d. i. die Entmischung in Systemen mit einem

¹⁾ H. R. KRUYT u. H. G. BUNGENBERG DE JONG, Proc. Roy. Soc. 38 (1935), Nr. 7, S. 714.

²⁾ Vgl. auch H. C. HAMAKER, Rec. Trav. Pays-Bas, November 1935.

Kolloid- und einem Kristalloidion) bereits einen dazwischen liegenden Fall darstellt¹⁾.

Die Verfasser erwähnen in der zitierten Arbeit bezüglich der obigen Entmischung eine Anzahl von Beispielen. Die eingehende Untersuchung eines derselben ist Gegenstand dieser Abhandlung. Mit Hilfe von Trübungs- und Elektrophoresemessungen wurde die in Gemischen von Hexolnitrat- und $K_3Co(CN)_6$ -Lösungen eintretende Entmischung verfolgt, wie wir es zur Orientierung gewohnterweise bei der Komplexkoazervation zweier entgegengesetzt geladener Bio-kolloidsole durchführten.

§ 2. Material

Untersucht wurde die Koazervation (Entmischung) bei Vermischen von Hexolnitrat-²⁾ mit Kaliumkobalticyanidlösung. Ein reines Präparat: Hexolnitrat, wurde uns freundlicherweise von Herrn Professor DUBSKY, Brünn überlassen.

Darstellung des Kaliumkobalticyanids: 45 g Kobaltacetat wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und unter Schütteln eine Lösung von 110 g KCN in 400 cm³ Wasser zugefügt. Nach Mischung wurde während 6 Stunden Luft hindurchgesaugt, anschließend filtriert, auf dem Wasserbad bei 80°C bis zur Ausscheidung von Kristallen eingedampft und unter Rühren abgekühlt. Die Kristalle wurden aus einer 5%igen KCN-Lösung umkristallisiert und mit 60%igem Alkohol nachgewaschen³⁾.

Nach SPACU und DICK⁴⁾ ergab unsere Co-Bestimmung umgerechnet einen K_3CoCy_6 -Gehalt von 96%; von § 5 ab bedienten wir uns einer anderen Methodik der Umkristallisation unseres Rohproduktes, wobei wir ein Produkt mit einem K_3CoCy_6 -Gehalt von 99% erhielten.

§ 3. Die Entmischung

Mischt man gleiche Teile einer 50 Milliäquiv.-Hexolnitratlösung mit einer ebenso konzentrierten Lösung von K_3CoCy_6 , so erhält man

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG u. Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. 235 (1931), 185; 248 (1932), 115, 131, 309, 336; 254 (1932), 15; 257 (1933), 62; 259 (1933), 436, 442; 260 (1933), 161; 262 (1933), 161, 390; 263 (1933), 33. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung der Autokomplexkoazervation: H. G. BUNGENBERG DE JONG, La Coacervation et son importance en Biologie, Hermann et Cie., Paris 1936, Tome II.

²⁾ $[Co\{Co(OH)_2en_2\}_3](NO_3)_6$.

³⁾ H. A. CYSOUW, Dissertation Utrecht. CLEMENT DUVAL, Manipulations de Chimie. Masson & Cie. Paris.

⁴⁾ G. SPACU u. J. DICK, Z. analyt. Chem. 71 (1927), 97.

eine starke Trübung. Die Trübung besteht aus mikroskopisch kleinen Tropfen, die sich alsbald vereinigen und stark an der Glaswandung haften. Im Reagenzrohr bildet sich eine fast schwarze, zähflüssige und fadenziehende Schicht. Nach längerem Stehen bilden sich Kristalle.

Diese Entmischung ist oberkritisch.

Mischt man gleiche Teile einer 10 Milliäquiv.-Hexolnitratlösung mit einer gleich konzentrierten K_3CoCy_6 -Lösung, so erhält man gleichfalls eine Trübung, die bei Erwärmen verschwindet, nach Abkühlen jedoch wieder zurückkehrt.

Versuchsreihe: $x \text{ cm}^3$ Hexolnitratlösung 10 Milliäquiv./Liter + $y \text{ cm}^3$ K_3CoCy_6 10 Milliäquiv./Liter wurden unter Schütteln vermischt. Mengen bis zu 10 cm^3 wurden stets mit Staszpipetten abgemessen (in der Tabelle mit * bezeichnet). Die entstandenen Trübungen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach 1 Minute mit dem MOLL'schen Extinktometer¹⁾ gemessen.

Tabelle 1 gibt in den Spalten 4, 5 und 6 für 3 Mischungsreihen, die sich allein durch die Reihenfolge des Zusammenbringens bzw. der Wartezeit unterscheiden, die zerstreuten Lichtmengen (J) in Prozenten des auffallenden Lichtes an.

Tabelle 1

x	y	Verhältnis: % Hexol- nitratlösung	Zerstreute Lichtmenge J_0 ²⁾			
			Versuchsreihen			Korrektur für Hexolnitratlösung
			a	b	c	
3*	27	10	1,4	—	—	0
5*	25	16,7	3,7	5	20,5	—
5*	15	25	28	31,5	69,5	—
10*	20	33,3	68	71,4	90,5	—
10*	15	40	86	86,4	94	—
10*	10	50	95,2	94,6	97	—
15	10*	60	79	84,4	90,5	3,6
20	10*	67,5	45,8	59,4	86	—
15	5*	75	5,2	7	9,5	—
25	5*	83,3	5	6,8	9	—
27	3*	90	5,1	5,2	—	5,2

¹⁾ STRAUSS, Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankh. 1. Abt., Orig.-Bd. 115 (1930).

²⁾ „Konzentration“ = $\frac{1}{E \alpha} \log \frac{J_0}{J_0 - J}$; E = Extinktionskoeffizient;
 α = Schichtdicke; J_0 = totale Lichtintensität.

Spalte 4 (Kurve *a*, Abb. 3): Das Hexolsalz wurde für alle Punkte der linken Hälfte von Kurve *a*, also bis zu 50% Hexolnitratlösung, zu der K_3CoCy_6 -Lösung pipettiert. Für die Mischungen für die Punkte der rechten Hälfte der Kurve *a* wurde hingegen die K_3CoCy_6 -Lösung der Hexolnitratlösung zugesetzt.

Spalte 5 (Kurve *b*): Es wurde analog für die Punkte der linken Hälfte von Kurve *b* die K_3CoCy_6 -Lösung zu der Hexolsalzlösung gegeben, für die Punkte der rechten Hälfte die Hexolsalzlösung zu der K_3CoCy_6 -Lösung.

Es wird also in diesem Fall zum Unterschied von *a* während des Pipettierens stets das Entmischungsgebiet durchlaufen, mit anderen Worten, das Koazervat wird gelegentlich wieder aufgehoben.

Spalte 6 (Kurve *c*): analog Kurve *a*, jedoch nach 45 Minuten Wartezeit gemessen.

Spalte 7: Korrektur für die Eigenfarbe der Hexolnitratlösung.

In einem bestimmten Mischgebiet (bei etwa 10–90% Hexolösung) tritt also Entmischung auf.

Die Messungen nach längerer Wartezeit (Kurve *c*) sind zu unregelmäßig, um das Mischungsverhältnis optimaler Entmischung zu ermitteln; hingegen zeigt sowohl Kurve *a* wie *b*, daß nahe der äquivalenten Mischung der beiden Neutralsalze das Maximum liegt.

In § 5 werden wir weiter ausführen, daß sich die rechte Hälfte der Kurve *a*, Abb. 3, auf elektrophoretisch negative, die linke auf positive Koazervattropfen bezieht.

Versuchsreihe: Aufsuchen der Verdünnung, bei der eben noch sichtbare Koazervation auftritt.

10 cm³ Hexolnitratlösung 10 Milliäquiv./Liter + 10 cm³ K_3CoCy_6 -Lösung 10 Milliäquiv./Liter + x cm³ H_2O ; Trübungsmessung nach 20 Minuten. Abb. 4.

Nach Abb. 4 tritt bei Zusammenbringen einer 3 Milliäquiv.-Hexolnitratlösung mit einer 3 Milliäquiv.- K_3CoCy_6 -Lösung eine

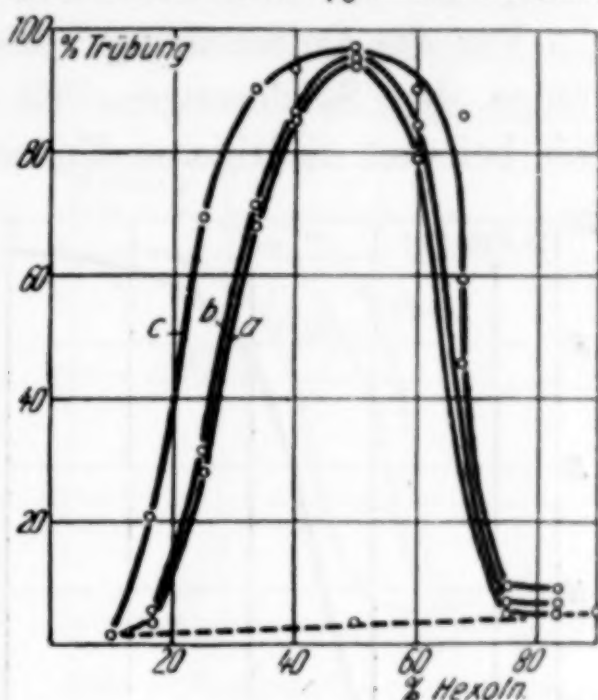


Abb. 3. Die Entmischungsintensität als Funktion des Mischungsverhältnisses der Hexolnitratlösung und $\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$ -lösungen

spurhafte Entmischung noch auf. Eine entsprechende Mischung der 2 Milliäquiv.-Lösungen bleibt jedoch klar.

Für die Entmischung besteht also eine untere Konzentrationsgrenze der Salzlösungen. Es sei bemerkt, daß diese für lyophile Sole bei weit niedrigeren Konzentrationen als den oben angegebenen

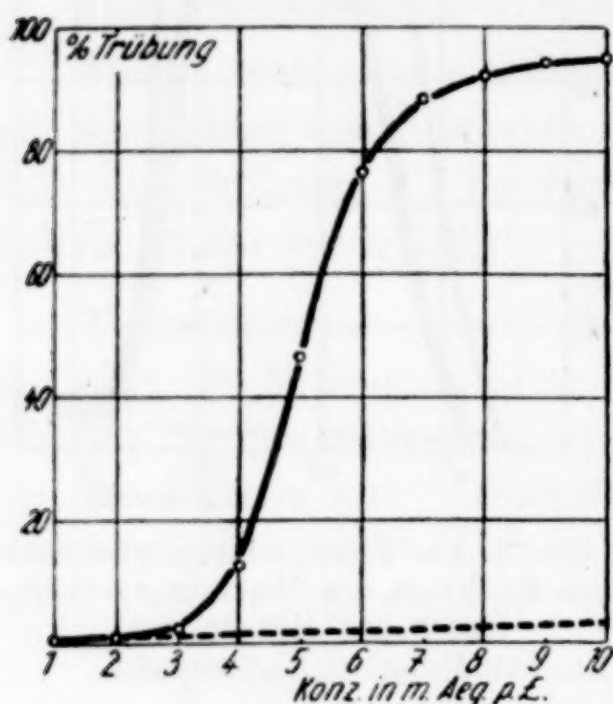


Abb. 4. Konzentrationsgrenze der Salzlösungen für die Entmischung

liegt. So erhält man bei Mischen von beispielsweise $\frac{1}{1000}$ -%igen Solen von Gummiarabikum und Gelatine bei $p_H = 3,5$ eine noch sichtbare Koazervation. Das entspricht einer Konzentration der beiden Sole, die unter 8μ Äquiv. liegt¹⁾.

§ 4. Aufhebende Wirkung von Neutralsalzen

Die Komplexkoazervation mit kolloiden Komplextteilnehmern wird verhindert, oder falls sie bereits vorliegt, aufgehoben, wenn Neutralsalze in genügender Konzentration zugefügt werden. Kationen und Anionen wirken hierbei mit zunehmender Valenz stärker. Man erhält also bei konstant gehaltenem Anion eine Valenzreihe der Kationen, im anderen Fall eine Valenzreihe der Anionen. Dieses Verhalten läßt sich, wenn man bedenkt, daß das Koazervat durch gegenseitige Attraktion zweier entgegengesetzt geladener Arten von Teilchen entstanden ist, ohne weiteres erklären. Die Anionen werden die positive, die Kationen die negative Ladung abschirmen. Die Attraktion wird dabei verringert und das Koazervat aufgehoben.

Dieser Befund war auch in unserem Entmischungsfall zu erwarten, da sich bei allen Untersuchungen an Komplex- und Auto-komplexkoazervaten dieselben Verhältnisse zeigten.

Wenn sich nach der DE BIJE-HÜCKEL'schen Theorie bestimmte Salze bei Hinzufügen eines anderen (Neutral-)Salzes besser lösen, so ist damit vielleicht eine verwandte Erscheinung angedeutet.

Versuchsreihe: 10 cm^3 Hexosalzlösung 10 Milliäquiv. + 10 cm^3 K_3CoCy_6 -Lösung 10 Milliäquiv. + $x \text{ cm}^3$ Neutralsalz + $(10 - x) \text{ cm}^3$ H_2O ; Messung der Trübung nach 1 Minute (Tabelle 2, Abb. 5 und 6).

¹⁾ Für das Äquivalentgewicht der Arabinsäure wurde 1200 angenommen.

Die Aufhebung durch Salze mit dreiwertigem Anion dürfte, falls keine Komplikationen irgendwelcher Art vorliegen, bei geringeren Konzentrationen (eventuell entsprechend der gestrichelt gezeichneten Kurve *a*, Abb. 6) stattfinden wie durch Salze mit zweiwertigem Anion.

In unserem System: Hexolnitrat- K_3CoCy_6 tritt jedoch ein dreiwertiges Anion als wesentlicher Komplex- teilnehmer auf. Zu einem vorliegenden, koazervierten Gemisch von Hexolnitrat und K_3CoCy_6 im Überschuß hinzugefügter K_3CoCy_6 führt zwar auch zur Aufhebung, jedoch schließt sich die entsprechende Kurve keineswegs der Kurve *a* an. Aus den linken absteigenden Teilen der Kurven *a* und *b* von Abb. 3 ist die in Abb. 6 als *b* eingezeichnete Aufhebungskurve zu bestimmen.

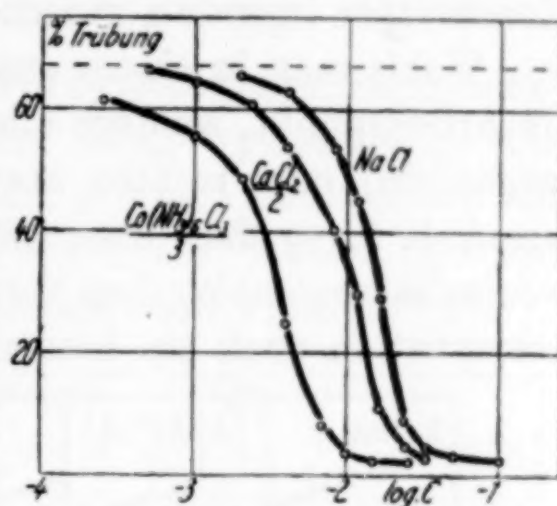


Abb. 5. Valenzreihe der Kationen

Tabelle 2

Log. der End- konzentration des Neutralsalzes in Milliäquiv.	Trübung nach 1 Minute				
	NaCl	CaCl ₂	Luteo- cobaltchlorid	K ₂ SO ₄	Methantri- sulf. K
Blindversuch: — ∞	67,2	67	—	67	—
0,70 — 5	—	—	—	64	—
0,0 — 4	—	—	—	60,2	67,1
0,30 — 4	—	—	—	53	64,2
0,40 — 4	—	—	61	—	—
0,62 — 4	—	—	—	33	57,8
0,70 — 4	—	66	—	—	—
0,77 — 4	—	—	—	—	42,2
0,92 — 4	—	—	—	7,5	22
0,00 — 3	—	64,5	55,5	—	—
0,07 — 3	—	—	—	4	5
0,22 — 3	—	—	—	—	2,5
0,30 — 3	65,1	—	49	3	—
0,37 — 3	—	60,5	—	—	—
0,60 — 3	63	53,6	29,9	2	—
0,85 — 3	—	—	8,2	—	—
0,92 — 3	53,5	40,3	—	—	—
0,90 — 2	—	—	3,6	—	—
0,07 — 2	45,1	29,8	—	—	—
0,18 — 2	—	—	2,6	—	—
0,22 — 2	29	11	—	—	—
0,37 — 2	9	4,8	—	—	—
0,40 — 2	—	—	23	—	—
0,52 — 2	4,8	3	—	—	—

Die untersuchten dreiwertigen Anionen: Methantrisulfonsaures (Kalium) und (Kalium)-Citrat haben diese Komplexneigung dem

Hexolion gegenüber auch, obwohl die Attraktion in diesen Fällen ungenügend hohe Werte erreicht.

Übereinstimmend mit obiger Annahme und unseren tatsächlichen Ergebnissen erfolgt mit den genannten Ionen die Aufhebung des Koazervates irgendwo zwischen (a) und (b)¹⁾.

Wählt man in einem analogen Experiment nicht das Maximum als Arbeitspunkt, sondern einen Punkt auf dem linken ansteigenden (negativen) oder rechten absteigenden (positiven) Ast der Kurve α aus Abb. 3, so darf man unter Umständen bei der Aufhebung mit Neutralsalzen analog dem Verhalten der Biokolloide bei der Komplexkoazervation noch ein besonderes Verhalten erwarten.

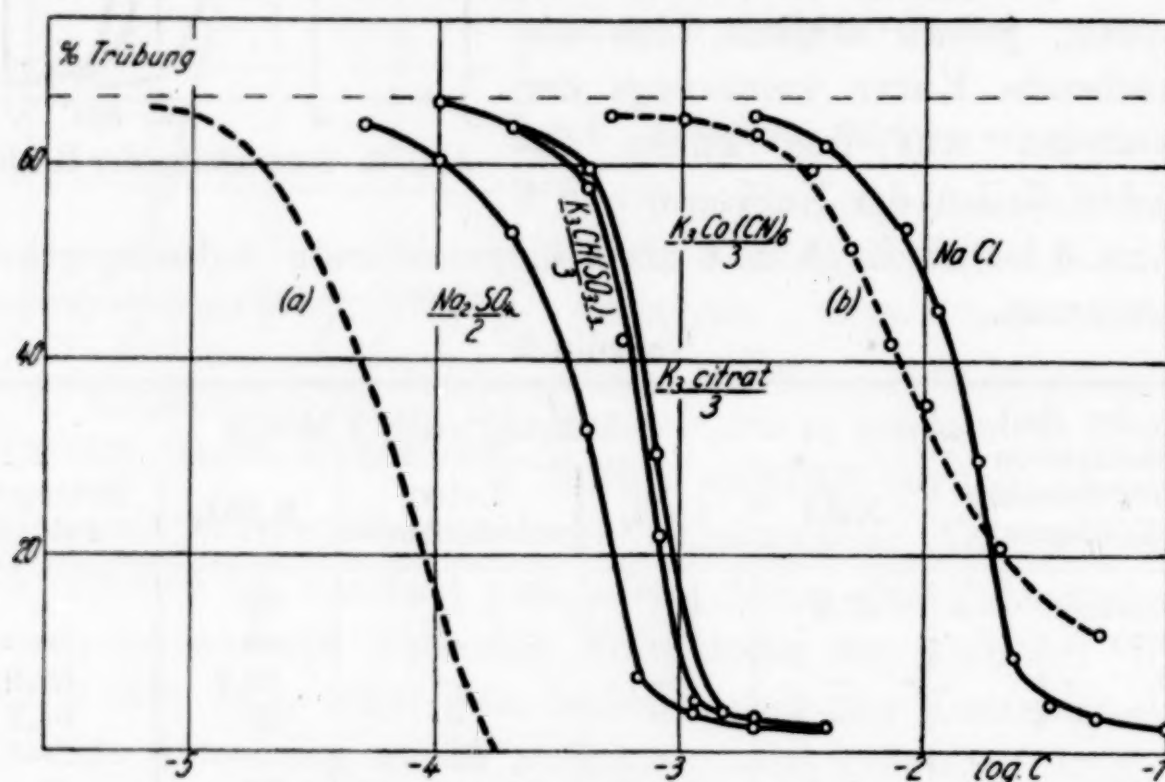


Abb. 6. Valenzreihe der Anionen

Falls ein Neutralsalz mit seinem Kation die überschüssige negative Komponente eines negativen Koazervates stärker entlädt als mit seinem Anion die positive Komponente, so kann durch dessen Zusatz nicht optimal vorliegende Koazervation verstärkt werden, da nunmehr eine bessere Ausbalanzierung der Teilchenladungen besteht.

Erst bei höheren Neutralsalzkonzentrationen werden beide Komponenten so stark abgeschirmt, daß durch eine zu starke Verringerung der Attraktion das Koazervat aufgehoben wird. Für ein einem positiven Koazervat zugefügtes Neutralsalz, dessen Anion stärker abschirmt wie dessen Kation, gilt mutatis mutandis dasselbe.

Das genannte Verhalten ist, da für polyvalente Ionen dem einwertigen gegenüber eine stärkere Wirkung erwartet werden muß,

¹⁾ Analoges Verhalten bei der Autokomplexkoazervation vgl. H. G. BUNGENBERG DE JONG u. J. LENS, Bioch. Ztschr. **235** (1931), 201.

von vornherein für Neutralsalze der Valenztypen 3—1 und 2—1, oder 1—2 und 1—3 zu erwarten, dies kann jedoch auch für gewisse 1—1-wertige Neutralsalze der Fall sein.

Versuchsreihen zum Studium des Einflusses zugefügter Neutralsalze:

a) Auf ein elektrophoretisch negatives System: 5 cm³ Hexolnitratlösung 8 Milliäquiv. zugefügt zu: 10 cm³ K₃CoCy₆-Lösung 10 Milliäquiv. + x cm³ Neutralsalzlösung + (10 - x) cm³ Wasser. Trübung gemessen nach 1 Minute (Abb. 7).

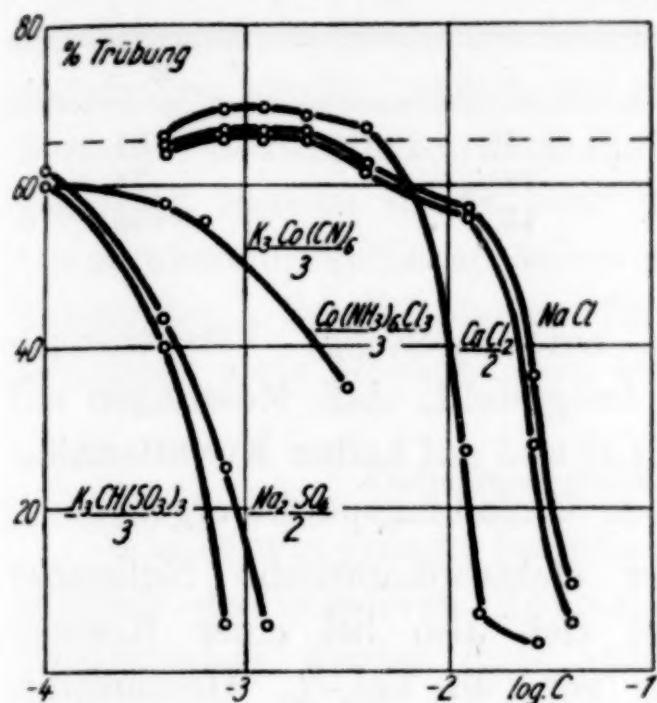


Abb. 7

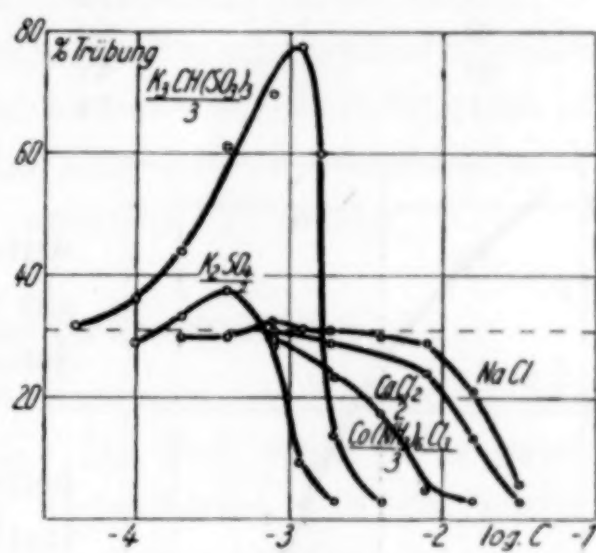


Abb. 8

Aufhebung der Entmischung durch Neutralsalze.

Elektrophoretisches Vorzeichen der Tropfen ohne Zusatz von Neutralsalz;
in Abb. 7 negativ; in Abb. 8 positiv

b) Auf ein elektrophoretisch positives System: 5 cm³ K₃CoCy₆-Lösung 10 Milliäquiv. zugefügt zu: [10 cm³ Hexolsalzlösung 7,5 Milliäquiv. + 10 cm³ Neutralsalz-Wassergemisch] (Abb. 8).

Es liegen hier tatsächlich die obengenannten Erscheinungen vor: in Abb. 3a zeigen die Neutralsalztypen 2—1 und 3—1 eine der Aufhebung vorangehende Trübungserhöhung, in Abb. 3b dagegen die Neutralsalztypen 1—2 und 1—3. Die Trübungszunahme (Abb. 8) ist für methantrisulfonsaures Kalium besonders groß. Die abweichende Lage der Kurve für methantrisulfonsaures Kalium in Abb. 6 wird durch diese Abbildung ohne weiteres verständlich.

§ 5. Elektrophorese und Umladungspunkt der Tropfen

Es darf wie bei den Komplexkoazervaten erwartet werden, daß maximale Trübung (beste Ausbalanzierung der Kolloidanionen und -kationen; größte Attraktion; wasserärmstes Koazervat) und Umladung zusammenfallen.

Versuchsreihe: Für eine Reihe Mischungen von der Zusammensetzung: $x \text{ cm}^3$ Hexollösung 10 Milliäquiv. + $(25 - x) \text{ cm}^3$ K_3CoCy_6 -Lösung 10 Milliäquiv. (stets frisch bereitet) bestimmten wir auf die in unserem Institut übliche Weise¹⁾ mikroskopisch die Kataphoresegeschwindigkeit der entstandenen suspendierten Tropfen.

In Tabelle 3 sind die Geschwindigkeiten u in willkürlichen Einheiten vermerkt.

Tabelle 3

x	u	x	u
8	−103	12	+ 31
9	− 86	$12\frac{1}{2}$	+ 74
10	− 61	13	+158
11	− 28		

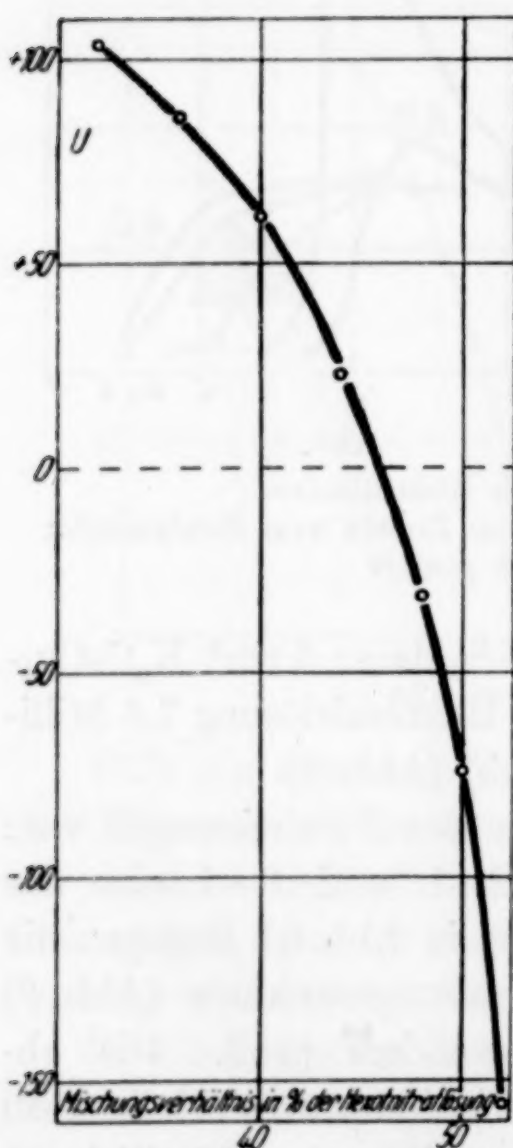


Abb. 9. Umladung der Tropfen bei Variieren des Mischungsverhältnisses

In einer weiteren Versuchsreihe wurde festgestellt, daß Messungen auf ein fünftel und auf halber Küvettenhöhe denselben Umladungspunkt ergeben.

Der elektrophoretische Nullpunkt befindet sich also bei einer Konzentration von 46 Vol.-% Hexolnitratlösung in dem Gemisch (vgl. Abb. 9). Die geringe Abweichung von dem erwarteten Resultat: 50 Vol.-% Hexolnitratlösung hat möglicherweise zwei Ursachen.

1. Eine 10 Milliäquiv.-Lösung von K_3CoCy_6 hydrolysiert ziemlich schnell. Nach 24 Stunden findet sich der Nullpunkt bereits bei 44% Hexolnitratlösung.

Frisch bereitete 10 Milliäquiv.-Lösung von K_3CoCy_6 und 10 Milliäquiv.-Lösungen von K_3CoCy_6 , die frisch aus älteren 100 Milliäquiv.-Lösungen hergestellt sind, geben das gleiche Resultat: 46 Vol.-% Hexolnitratlösung.

2. Bei Mischung gleicher Teile K_3CoCy_6 - und Hexolnitratlösungen entsteht immer eine äquivalente Menge Kaliumnitrat. Wie wir

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG u. P. H. TEUNISSEN, Rec. Trav. Pays-Bas 54 (1935), Nr. 5.

später noch sehen werden, positivieren die in unserem Fall anwesenden 10 Milliäquiv.- KNO_3 ein negatives Koazervat sehr stark. Die Ladungsumkehrung findet infolgedessen früher statt.

Die leichte Verschiebung der Trübungskurve, wie auch des Ladungsnullpunktes nach links ist also verständlich. Sogar das steilere Abfallen des rechten Kurvenastes von Abb. 3 ist auf Grund der nunmehr abnehmenden KNO_3 -Konzentration erklärlich.

Wenn bei ausgeschaltetem KNO_3 -Einfluß eine Umladung tatsächlich bei äquivalenter Mischung von Hexol- und CoCy_6 -Ionen stattfinden würde, müßten die entmischten Tropfen in dem binären System: Hexokobalticyanid- H_2O keine Elektrophorese zeigen. Das genannte System eignet sich infolge des rasch hydrolysierenden, temperaturempfindlichen Salzes nicht zu einer Nachprüfung des oben Erwähnten. Somit bleiben für die aus Abb. 9 ersichtliche Verschiebung stets Möglichkeiten einer anderen Erklärung.

Fortlaufende Valenzreihe der Neutralsalze

Wie bereits gesagt, beeinflussen Kationen im Koazervat hauptsächlich die negativen Kolloidionen. Im Fall eines 3—1-wertigen Neutralsalzes werden diese stärker abgeschirmt wie die positiven Kolloidionen, das Koazervat wird infolgedessen positiver. Auch einem 2—1-wertigen Neutralsalz wird ein positivierender Einfluß zukommen. Von 1—1-wertigen Neutralsalzen wird jedoch ein positivierender bzw. negativierender Einfluß nicht voraussagen sein; die Art dieses Einflusses hängt von spezifischen Eigenschaften der beiden Ionen wie Ionenvolumen und Polarisierbarkeit ab.

1—2- und 1—3-wertige Neutralsalze haben, da die Anionen das positive Kolloidion stärker abschirmen, gegenüber dem Neutralsalztyp 1—1 einen zunehmend negativierenden Einfluß.

Man erhält also eine fortlaufende Valenzreihe des Typus: 3—1; 2—1; 1—1; 1—2; 1—3, und zwar unabhängig von dem ursprünglichen Ladungszeichen des Koazervats.

Daß sich unser Versuchsobjekt auch bezüglich dieses Verhaltens den Komplexkoazervaten anschließt, kann der folgenden Versuchsreihe entnommen werden:

Einfluß zugefügter Neutralsalze auf die Kataphoresegeschwindigkeit (u):

a) eines elektrophoretisch-positiven Systems: 10 cm³ Hexolnitratlösung 10 Milliäquiv. + 10 cm³ K_3CoCy_6 -Lösung (10 Milliäquiv. und 24 Stunden alt) + x cm³ Neutralsalz + $(10 - x)$ cm³ Wasser;

b) eines elektrophoretisch-negativen Systems: 5 cm³ Hexolnitratlösung 10 Milliäquiv. + 10 cm³ K₃CoCy₆-Lösung (10 Milliäquiv. und frisch bereitet) + 10 cm³ (Neutralsalz + Wasser);

c) eines elektrophoretisch ungeladenen Systems: 10 cm³ K₃CoCy₆-Lösung 10 Milliäquiv. (24 Stunden alt, 20° C) 10 cm³ Hexolnitratlösung 6,67 Milliäquiv. + 10 cm³ [Neutralsalz + Wasser]. Bei Verwendung der genannten 24 Stunden alten K₃CoCy₆-Lösung verschiebt sich der Umladungspunkt bis auf 40% Hexolnitratlösung, was für das vorliegende Experiment mit obigem, konstant gehaltenen Mischungsverhältnis jedoch belanglos ist.

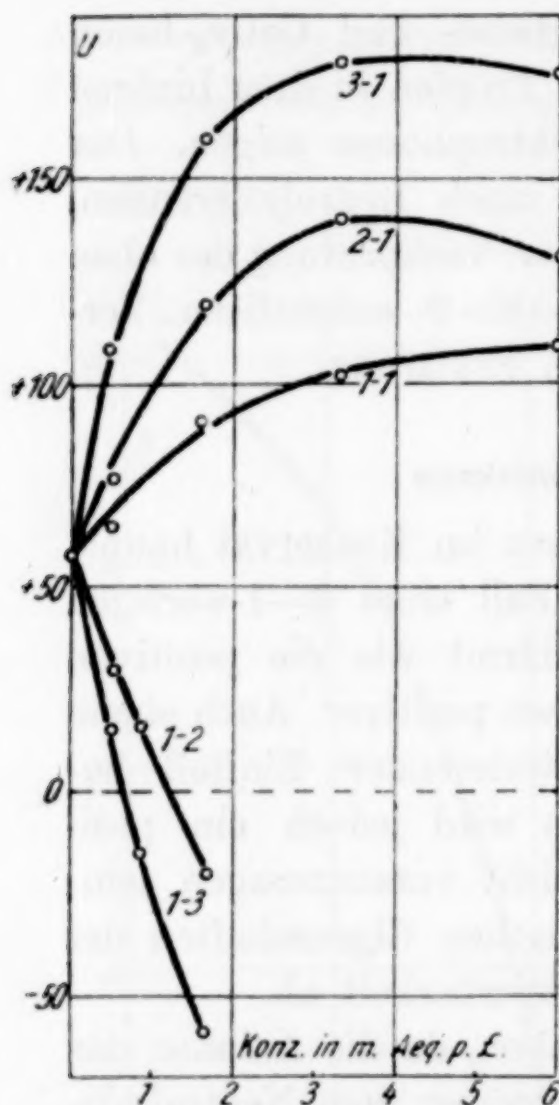


Abb. 10

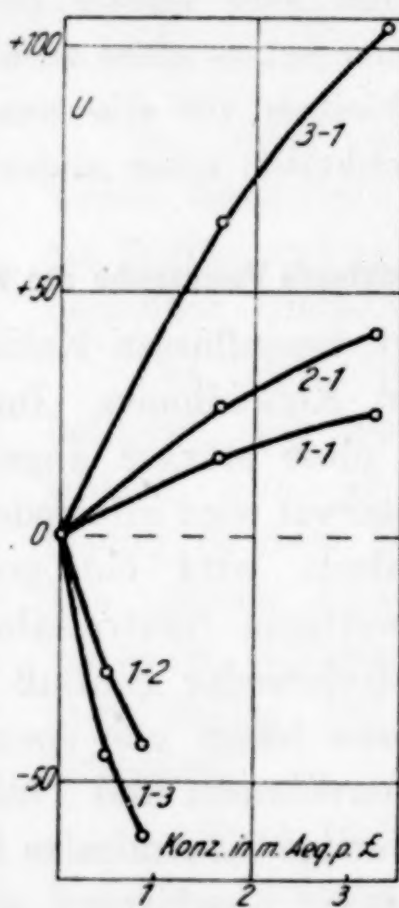


Abb. 11

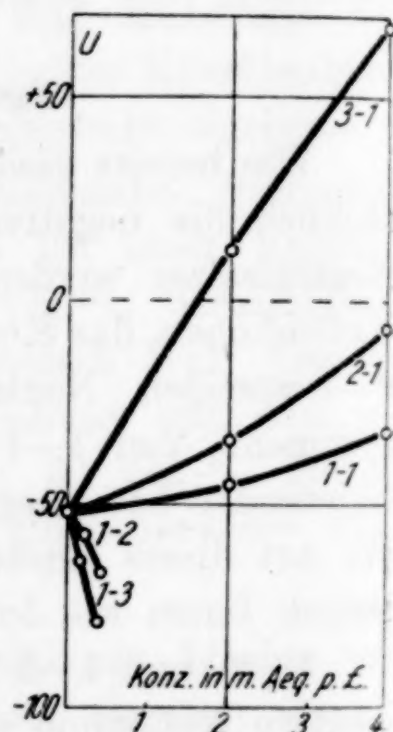


Abb. 12

Einfluß zugefügter Neutralsalze
auf die Elektrophoresegeschwindigkeit der entmischten Tropfen.
Letztere sind in Abb. 10 positiv, in Abb. 11 ungeladen
und in Abb. 12 negativ geladen

	Konzentration	NaCl u	CaCl ₂ u	Co(NH ₃) ₃ Cl ₃ u	K ₂ SO ₄ u	Methantri- sulfonsaures Kalium
Pos. Punkt	0	+ 58	—	—	—	—
a	0,5 Milliäquiv.	+ 64	+ 77	+108	+ 30	+ 15
(Abb. 10)	0,3	—	—	—	+ 16	— 15,5
	1,67	+ 90	+119	+160	— 20	— 69
	3,33	+102	+140	+179	—	—
	6	+109	+130	+177	—	—

	Konzentration	NaCl u	CaCl ₂ u	Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ u	K ₂ SO ₄ u	Methantri- sulfonsaures Kalium
Neg. Punkt b (Abb. 11)	0	— 52	—	—	—	—
	0,2 Milliäquiv.	—	—	—	— 57	— 64
	0,4 „	—	—	—	— 67	— 79
	2 „	— 45	— 34	+ 12	—	—
	4 „	— 32	— 7	+ 66	—	—
	6 „	— 33	—	—	—	—
Nullpunkt c (Abb. 12)	0	0	—	—	—	—
	0,5 Milliäquiv.	—	—	—	— 28	— 45
	0,83 „	—	—	—	— 43	— 61
	1,67 „	+ 15	+ 26	+ 63	—	—
	3,3 „	+ 25	+ 41	+ 104	—	—

Wie aus Abb. 10, 11 und 12 ersichtlich, tritt stets die erwartete Kurvenfolge auf; bezüglich des Neutralsalztypus 1—1 (NaCl!) zeigte sich, daß in allen drei Fällen absolut eine Positivierung auftrat.

Morphologische Änderungen an den suspendierten Tropfen im elektrischen Feld

Endlich möchten wir noch betonen, daß die Koazervattropfen auch die für Komplexkoazervate typischen „Desintegrationserscheinungen im elektrischen Feld“ zeigen¹⁾. Untersuchungen bezüglich dieser Erscheinungen wurden durch die zähflüssige Beschaffenheit des Koazervats erschwert. Bei Verwendung konzentrierterer Lösungen konnte jedoch das Vorhandensein dieser Erscheinungen schließlich sichergestellt werden.

Diskussion und Zusammenfassung

An Hand des vorliegenden Entmischungsbeispiels mit wäßrigen Lösungen der kristalloiden Komponenten: Hexolnitrat und K₃CoCy₆ konnte festgestellt werden:

a) Eine Entmischung innerhalb eines gewissen Bereiches von Mischungsverhältnissen. Oberkritische Entmischung.

b) Eine untere Grenze des Entmischungsgebietes bei Konzentrationen von ± 2 Milliäquiv. der beiden Salze.

c) Eine Elektrophorese der entstandenen Tropfen, und zwar zur Kathode im Fall eines Überschusses an Hexolnitrat und zur Anode, falls ein Überschuß an K₃CoCy₆ vorliegt; weiter ein Umladungspunkt unweit des äquivalenten Mischungsverhältnisses.

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG u. W. A. L. DEKKER, Biochem. Ztschr. 221 (1930), 403.

d) Ein Aufheben der Entmischung durch Neutralsalze. Diese ordnen sich bezüglich ihrer Wirkungsstärke in der Anionen- bzw. Kationenvalenzreihe ein:

$$1-2 > 1-1 \quad \text{und} \quad 3-1 > 2-1 > 1-1.$$

e) Neutralsalze, die innerhalb Konzentrationsbereichen zugefügt werden, in denen noch keine völlige Aufhebung erfolgt, rufen relative Positivierung bzw. Negativierung hervor, entsprechend der Reihe:

$$3-1 \dots 2-1 \dots 1-1 \dots 1-2 \dots 1-3.$$

Diese Befunde rechtfertigen die Annahme, daß die Kristalloidentmischung eine analoge Erscheinung der Komplexkoazervation mit kolloiden Komponenten darstellt. Punkt b) enthält einen Unterschied quantitativer, nicht qualitativer bzw. nicht prinzipieller Natur.

Die vorliegende Untersuchung bildet eine Stütze für den von KRUYT und BUNGENBERG DE JONG unternommenen Schritt, die Theorie der Komplexkoazervation auf ionendisperse Systeme auszuweiten.

Wir messen diesem Schritt insofern eine besondere Bedeutung bei, als er wiederum eine Brücke schlägt zwischen den kolloid-dispersen und ionendispersen Systemen und weiterhin zur Festigung der Ansicht beiträgt, daß zwischen den genannten Systemen keine prinzipiellen, sondern lediglich graduelle Unterschiede bestehen.

Leiden, Biochemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1937.

Über die Adsorption von Gasen an Bleichloridkugeln

Von F. DURAU und R. MÜLLER

Mit 11 Abbildungen im Text

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung:¹⁾ „Über Herstellung und Ausmessung von Adsorbensoberflächen“ ist dargelegt worden, wie man Bleichlorid von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreien und aus dem im Hochvakuum geschmolzenen Salz Bleichloridkugeln unter Stickstoff herstellen kann, um, wie in der eben erwähnten und weiteren Abhandlungen²⁾ auseinandergesetzt worden ist, die Adsorptionsmessungen an Oberflächen von einwandfreier Beschaffenheit, die bei porösen Adsorbentien wie Kohle nicht vorliegen, vorzunehmen. Die wahre Oberfläche wird nicht kleiner als die geometrisch ausgemessene und auch nicht größer als die nach der Methode von PANETH und VORWERK³⁾ radioaktiv bestimmte sein, da anzunehmen ist, daß der Austausch zwischen den Pb- und ThB-Ionen an sämtlichen Flächensorten stattfinden wird und ein Austausch mit den Pb-Ionen tieferer Schichten eine größere Oberfläche als die wahre errechnen läßt. Weitere im Anschluß an die oben erwähnte Abhandlung angestellten Versuche haben ergeben, daß die radioaktiv bestimmte Oberfläche als die wahre anzusehen ist.

An Bleichloridkugeln sind in der letzten Zeit Adsorptionsmessungen bei geringen mit einem McLeod gemessenen Drucken veröffentlicht⁴⁾ worden. Um die Messungen dieser beiden Abhandlungen mit denen der vorliegenden vergleichen zu können, sind die Kugeln in einem einzigen Arbeitsgange und damit auch mit derselben Oberflächenbeschaffenheit in einer derartigen Menge hergestellt worden, daß sie auch für die Messungen dieser Abhandlung aus-

¹⁾ F. DURAU u. G. TSCHOEPE, Z. Physik 100 (1936), 145.

²⁾ F. DURAU, Verh. d. D. Physik. Ges. 14 (1933), 24; F. DURAU u. A. HORN, Z. Physik 98 (1935), 198; F. DURAU u. H. FRANSSEN, Z. Physik 89 (1934), 757; F. DURAU, Phys. Ztschr. 37 (1936), 684.

³⁾ F. PANETH u. W. VORWERK, Z. phys. Chem. 101 (1922), 445.

⁴⁾ F. DURAU u. J. RECKERS, Z. Physik 101 (1936), 755; F. DURAU u. G. TSCHOEPE, Z. Physik 102 (1936), 67.

reichten. Während bei den tiefsiedenden Gasen H_2 , N_2 , CO , CH_4 und N_2O eine Adsorption in einwandfrei meßbarem Betrage nicht festzustellen war — bei Zugrundelegung der radioaktiv bestimmten Oberfläche hätte eine Bedeckung der Oberfläche von 0,0027% einer monomolekularen Schicht gemessen werden können —, war eine Adsorption von C_2H_2 , C_3H_8 , C_6H_6 , C_6H_{14} und CH_3COCH_3 sicher zu messen. Da die Messungen der beiden Abhandlungen nur bis zu Drucken von etwa 3 mm Hg ausgeführt worden sind, bestand das Ziel der vorliegenden Abhandlung¹⁾ darin, sie bis zum Atmo-

sphärendruck fortzusetzen, um die Frage nach dem Verlauf der Isothermen und der Dicke der Adsorptionsschicht in Angriff zu nehmen.

Versuchsapparatur. Die in Abb. 1 gezeichnete Adsorptionsapparatur, die als eine Verbesserung der von F. DURAU und V. SCHRATZ²⁾ beschriebenen zu betrachten ist, besteht aus dem Adsorptionsgefäß *A*, das nach Schließen des Hahnes H_1 von der Apparatur abnehmbar ist, und der Meßvorrichtung *B*. *A* und *B* stehen über die Hähne H_1 und H_2 , den Schliff S_1 und die Glasfeder *C* von einem geeigneten

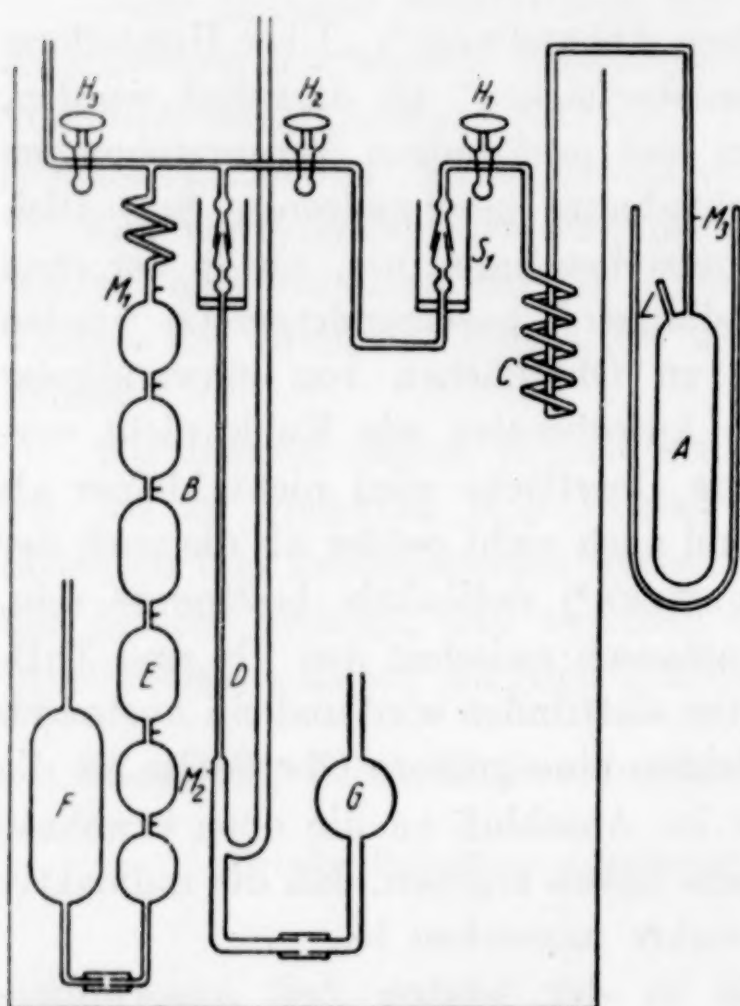


Abb. 1. Adsorptionsapparatur

Durchmesser miteinander in Verbindung. Die Meßvorrichtung kann durch den Hahn H_3 von der Diffusionspumpe, den Gasometern und einem McLeod abgeschlossen werden. Während bei Messungen in der Umgebung der Zimmertemperatur die gesamte Apparatur in einem an anderer Stelle beschriebenen²⁾ Thermostaten sich befindet, wird das Adsorptionsgefäß bei Messungen bei tiefen Temperaturen außerhalb des Thermostaten in ein WEINHOLD'sches Gefäß gebracht. An das Manometer *D* und das aus einer Anzahl

¹⁾ Auszug aus einer Dissertation, die der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster vorgelegt wurde.

²⁾ F. DURAU u. V. SCHRATZ, Z. phys. Chem. 159 (1932), 115.

Knollen bestehende Zusatzrohr *E* der Meßvorrichtung *B* sind die Quecksilberbehälter *F* und *G* mit Hilfe eines außen mit Klebwachs bedeckten Druckschlauches so miteinander verbunden, daß die Glasrohre aneinanderstoßen, um ein Verschmutzen des Quecksilbers zu vermeiden. Durch Herstellung eines geeigneten Druckes in den Behältern *F* und *G* können die Quecksilbermenisken in dem Knollen- bzw. Manometerrohr auf bestimmte Marken eingestellt werden. Die zwischen den einzelnen Marken befindlichen Volumina des Zusatzrohres *E* und Manometers *D* sind sorgfältig und wiederholt bei 20° mit Quecksilber auskalibriert worden. Das über den obersten Marken M_1 und M_2 vorhandene Volumen der Meßvorrichtung ist, um von der Verwendung eines Gasgesetzes unabhängig zu sein, gleichfalls mit Quecksilber ausgewogen worden. Dieser Wert ist mit Hilfe des BOYLE'schen Gesetzes mit Stickstoff, der nach weiter unten angegebenen Messungen innerhalb der Versuchsfehler dem idealen Gasgesetz bis zum Atmosphärendruck gehorcht, nachgeprüft worden. Über die Bestimmung des Volumens des leeren Adsorptionsgefäßes und des toten Volumens des mit dem Adsorbens gefüllten Gefäßes wird weiter unten berichtet werden.

Da bei der Verwendung von Adsorbentien aus kompakten Stoffen große Volumina im Adsorptionsgefäß und in der Meßvorrichtung in Kauf zu nehmen sind und deshalb Fehler bei der Druckmessung auf die Bestimmung der in der Apparatur befindlichen Gasmenge sich entsprechend auswirken, wurde zwecks einer genauen Druckmessung das Quecksilber in den Manometerschenkeln stets langsam gehoben, so daß die Kuppen sich stets in gleicher Weise ausbildeten, weiter der Quecksilbermeniskus in dem einen Schenkel auf einen Millimeterstrich der Skala eingestellt, während der Meniskus im anderen Schenkel mit Hilfe eines durchsichtigen Nonius, der zwischen Manometer und Skala bewegt wurde, abgelesen wurde und anschließend noch eine Druckmessung vorgenommen wurde, indem der Meniskus in dem einen Schenkel auf den benachbarten Millimeterstrich gehoben wurde. So ließen sich wegen der geringen Volumen- und damit auch Druckänderung fehlerhafte Beobachtungen eliminieren und die Isothermen genauer festlegen.

Versuchsführung. Die dieser Abhandlung zugrundeliegende Methode ist als ein weiterer Ausbau der in der Dissertation RATERS¹⁾ angegebenen Versuchsführung zu betrachten. Auf den Verlauf der Isothermen haben die Adsorption an den Glaswänden, die Kon-

¹⁾ A. RATERS, Dissertation Münster 1936.

traktion der Adsorptionsapparatur bei verschiedenem Innen- und Außendruck, die Fettlöslichkeit der Adsorptive und die Abweichung der Adsorptive vom idealen Gasgesetz, falls dieses der Berechnung der Isothermen zugrunde gelegt wird, Einfluß und können durch Blindversuche¹⁾ eliminiert werden. Die Meßvorrichtung *B* der in Abb. 1 gezeichneten Adsorptionsapparatur gestattet ein und dieselbe Gasmenge durch Ausfüllen des Knollenrohres und des Manometers mit Quecksilber bei verschieden großen Drucken zu messen. Während bei einer graphischen Darstellung der $p \cdot v$ -Werte in Abhängigkeit von p bei den Gasen N_2 und H_2 innerhalb der Meßgenauigkeit Parallelen zur Druckachse erhalten wurden, steigt die Neigung der $p \cdot v/p$ -Kurven der übrigen Gase mit wachsendem Siedepunkt an. Vor Inangriffnahme der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind $p \cdot v/p$ -Kurven von H_2 , C_2H_6 und C_3H_8 mit einer fettlosen Adsorptionsapparatur ausgeführt worden. Wie an anderer Stelle²⁾ dargelegt worden ist, besitzen die $p \cdot v/p$ -Kurven von C_3H_8 dieselbe Neigung, gleichgültig, ob sie mit einer gefetteten oder fettlosen Adsorptionsapparatur aufgenommen worden sind. Dies ist so zu erklären, daß das Fett der Meßvorrichtung die Hauptmenge des Adsorptivs bis zum Zeitpunkt der Messung aufgenommen hat, so daß dann die weitere Aufnahme während der kurzen Dauer der Messung sehr gering ist. Experimentell ist festgestellt worden, daß, falls die Druckmessungen an einer in der Meßvorrichtung befindlichen Gasmenge nach mehreren Stunden wiederholt werden, sich Druckverminderungen von 0,1—0,2 mm Hg ergeben, die auf eine sehr langsame Fettlöslichkeit zurückzuführen sind. Bei der Besprechung der Blindkurven wird auf die Löslichkeit von C_3H_8 im Fett nochmals eingegangen werden.

Über den Ausbau der volumenometrischen Adsorptionsmethode ist in der Zeit²⁾ seit dem Abschluß dieser Messungen ausführlich berichtet und darauf hingewiesen worden, daß es eine Reihe mehr oder minder voneinander sich unterscheidender Wege gibt, die von der Verwendung der $p \cdot v/p$ -Kurven ausgehen und auf die Benutzung irgendeines Gasgesetzes verzichten. Aus der selbstverständlichen Annahme, daß eine doppelt so große Gasmenge eine doppelt so große Neigung gegen die Drucksache besitzt, läßt sich aus den $p \cdot v/p$ -Kurven die Neigung für eine bestimmte Gasmenge, die als Einheit festgesetzt wird, berechnen. Aus weiter unten zu ersiehenden

¹⁾ A. RATERS, Dissertation Münster 1936.

²⁾ F. DURAU, Z. Physik 101 (1936), 27.

Gründen wird eine solche gewählt, die bei einem Druck von 500 mm Hg gleich 1 ist. Ist α der Neigungswinkel der $p \cdot v/p$ -Geraden der als Einheit gewählten Gasmenge gegen die negative Richtung der Druckachse und sind v_1 und v_2 die Volumina bei den Drucken p_1 und p_2 , so gilt die Beziehung

$$\operatorname{tg} \alpha = k = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{p_1 - p_2}.$$

Ist eine andere Gasmenge, die bei den Drucken p_1 und p_2 die Volumina V_1 und V_2 einnimmt, n -mal so groß wie die Einheitsmenge, so daß $V_1 = n \cdot v_1$ und $V_2 = n \cdot v_2$ ist, so ist der Neigungswinkel A dieser Gasmenge gegeben durch

$$\operatorname{tg} A = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_1 - p_2} = \frac{p_2 \cdot n v_2 - p_1 \cdot n v_1}{p_1 - p_2} = n \cdot k = \frac{V_1}{v_1} \cdot k = \frac{V_{500} \cdot 500}{v_{500} \cdot 500} \cdot k = V_{500} \cdot 500 \cdot k,$$

wobei V_{500} das Volumen der n -mal so großen Gasmenge bei dem Druck 500 mm Hg und $v_{500} \cdot 500$ nach der oben gemachten Festsetzung gleich 1 ist. Aus der Beziehung

$$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_1 - p_2} = V_{500} \cdot 500 \cdot k$$

läßt sich k aus Größen, die gemessen bzw. aus der $p \cdot v/p$ -Kurve entnommen werden können, berechnen. Abb. 2, die eine $p \cdot v/p$ -Kurve einer C_3H_8 -Menge darstellt, veranschaulicht das Verfahren und zeigt gleichzeitig die Genauigkeit an, mit der die $p \cdot v/p$ -Kurve einer Gasmenge von dieser Größe aufgenommen werden kann. Umgekehrt läßt sich, falls k , das aus mehreren $p \cdot v/p$ -Kurven durch Mittelwertbildung genauer zu bestimmen ist und weiter das Volumen irgendeiner Gasmenge bekannt sind, der Neigungswinkel der $p \cdot v/p$ -Kurve dieser Gasmenge berechnen. Da es aber in experimenteller Hinsicht schwer ist, das Volumen dieser Gasmenge gerade bei dem Druck von 500 mm Hg zu bestimmen oder es sogar unmöglich ist, den Druck von 500 mm Hg in der Meßvorrichtung einzustellen, so

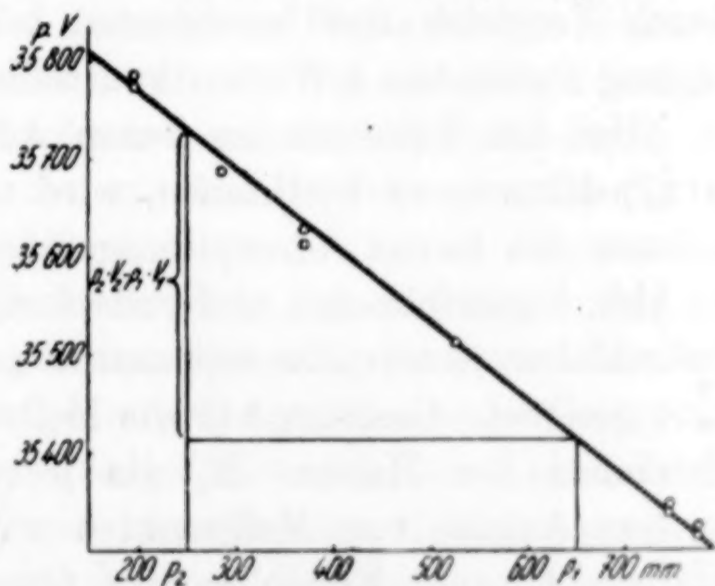


Abb. 2. $p \cdot V/p$ -Kurve von C_3H_8

läßt sich die Neigung der $p \cdot v/p$ -Kurve dieser Gasmenge durch die Gleichung $\operatorname{tg} A = k_p \cdot (v \cdot p)_p$, die der Gleichung $\operatorname{tg} A = k_{500} \cdot (v \cdot p)_{500}$, in der aus ersichtlichen Gründen k_{500} statt k geschrieben wird, analog ist, ausdrücken. Da, wie leicht zu ersehen ist,

$$k_p = \frac{\operatorname{tg} A}{(V \cdot p)_{500} + X}$$

und

$$\operatorname{tg} A = \frac{(V \cdot p)_p - (V \cdot p)_{500}}{500 - p} = \frac{X}{500 - p}$$

ist, so folgt

$$k_p = \frac{k_{500}}{(500 - p) \cdot k_{500} + 1}.$$

Da in der Gleichung $\operatorname{tg} A = k_p (V \cdot p)_p$ das Volumen V bei dem Druck p experimentell festgestellt wird und k_p nach der oben abgeleiteten Beziehung berechnet werden kann, ist auch der Neigungswinkel der $p \cdot v/p$ -Kurve der betrachteten Gasmenge bekannt. Diese Methode der Festlegung des Verlaufs der $p \cdot v/p$ -Kurve ist zu benutzen, wenn in der Meßvorrichtung sich sehr große oder sehr kleine Gasmengen befinden, so daß eine experimentelle Bestimmung des Verlaufes der $p \cdot v/p$ -Kurven dieser Gasmengen nicht über einen genügend großen Druckbereich durchführbar ist. In der vorliegenden Untersuchung wurden die $p \cdot v/p$ -Kurven nach Möglichkeit mit Hilfe der Meßvorrichtung auf experimentellem Wege aufgenommen und durch Vergleich des berechneten k -Wertes mit den schon zu Verfügung stehenden k -Werten kontrolliert.

Um das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes mit Hilfe der $p \cdot v/p$ -Kurven zu bestimmen, wird nach einem ausreichenden Evakuieren des leeren Adsorptionsgefäßes und der Meßvorrichtung der in Abb. 1 gezeichneten und vollständig in einem Wasserbade von 20° befindlichen Adsorptionsapparatur nach Schließen des Hahnes H_2 eine geeignete Gasmenge in die Meßvorrichtung eingeleitet und nach Schließen des Hahnes H_3 die $p \cdot v/p$ -Kurve mit einer genügend großen Anzahl von Meßpunkten aufgenommen. Nach Öffnen des Hahnes H_2 und Einstellen der Quecksilberkuppen im Manometer-schenkel und Knollenrohr auf die untersten Marken wird der Gleichgewichtsdruck p_1 gemessen und aus der $p \cdot v/p$ -Kurve das zu ihm gehörende Volumen V_g entnommen. Ist V_{am} das dem Gase in der Meßvorrichtung zur Verfügung stehende Volumen, so ist das Volumen des Adsorptionsgefäßes $V_{1a} = V_g - V_{am}$. Verkleinert man das Volumen der Meßvorrichtung durch Ausfüllen der untersten Knollen des

Zusatzrohres E mit Quecksilber, so kann ein Wert V_2 für das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes gefunden werden. Durch weiteres Ausfüllen der Meßvorrichtung mit Quecksilber können weitere Werte $V_3 \dots V_n$ bei den Drucken $p_3 \dots p_n$ ermittelt werden, wobei beim Drucke p_n die Quecksilbermenisken auf den obersten Marken M_1 und M_2 der Meßvorrichtung eingestellt sind. Soll die Kalibrierung bei größeren Drucken als p_n fortgesetzt werden, so wird nach Schließen des Hahnes H_2 von der in der Meßvorrichtung zurückgebliebenen Gasmenge eine $p \cdot v/p$ -Kurve aufgenommen bzw. nach dem oben geschilderten Verfahren berechnet, von der in der Meß-

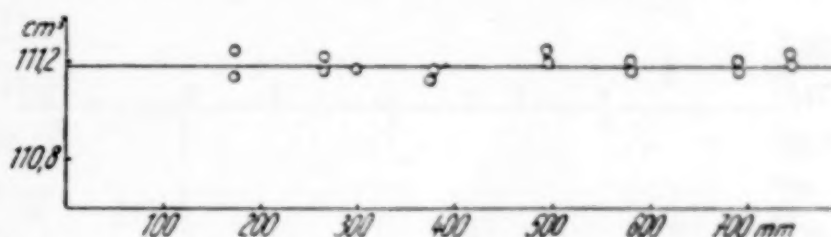


Abb. 3. Kalibrierungskurve eines leeren Adsorptionsgefäßes mit H_2 bei 20°

vorrichtung nach einem neuen Einleiten befindlichen Gasmenge eine $p \cdot v/p$ -Kurve aufgenommen und aus diesen drei $p \cdot v/p$ -Kurven durch Addition der ersten und dritten und Subtraktion der zweiten $p \cdot v/p$ -Kurve die $p \cdot v/p$ -Kurve der gesamten in der Adsorptionsapparatur befindlichen Gasmenge graphisch gewonnen. Nach Öffnen des Hahnes H_2 lassen sich nach dem eben beschriebenen Verfahren die Werte $V_{n+1} \dots V_m$ für das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes bei den Drucken $p_{n+1} \dots p_m$ finden. Nach Vornahme weiterer Gaseinleitungen sind auf diese Weise Werte für das Volumen bis zu beliebig großen Drucken zu erhalten. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, läßt sich eine zur Druckachse parallele Gerade durch die so erhaltenen V -Werte ziehen oder aus den Einzelwerten der Mittelwert berechnen.

Diese Kalibrierungsmethode kann leicht zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen erweitert werden. Der tote Raum in dem mit dem Adsorbens gefüllten Adsorptionsgefäß wird als Differenz aus dem Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes und dem Volumen des Adsorbens, das aus Gewicht und spezifischem Gewicht ermittelt wird, berechnet. Weiter wird durch einen Versuch nach dem eben geschilderten Verfahren eine der Abb. 3 entsprechende Kurve erhalten. Liegt diese höher als die den toten Raum im Adsorptionsgefäß charakterisierende, zur Druckachse parallel verlaufende Gerade — in Abb. 4 fällt die durch die als \times bezeichneten Meßpunkte des Wasserstoffversuches hindurchgelegte Gerade mit der den toten Raum charakterisierenden wegen des Fehlens einer Adsorption

zusammen, während die durch die als \circ dargestellten Meßpunkte des N_2O -Versuchs hindurch gezeichnete Gerade höher liegt (die stärkere Streuung der in dem Anfangsdruckbereiche erhaltenen N_2O -Meßpunkte wird allem Anschein nach durch eine die Versuchsfehler kaum überschreitende Fettlöslichkeit verursacht) —, so geben die zwischen diesen beiden Kurven gelegenen Ordinatenstücke die adsorbierten Mengen, gemessen als Volumina in Kubikzentimeter bei der Temperatur von 20° und dem zu dem Ordinatenstück gehörenden Druck.

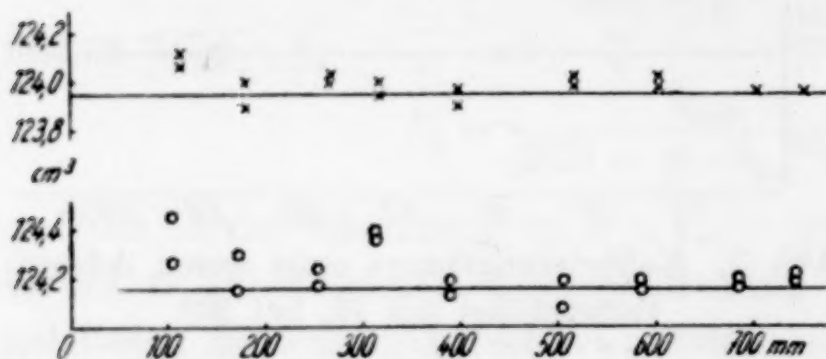


Abb. 4. Scheinbares totes Volumen im gefüllten Absorptionsgefäß; a) H_2 -Versuch Zeichen \times ; b) N_2O -Versuch Zeichen \circ bei 20°

Um diese bei den verschiedenen Drucken gemessenen adsorbierten Mengen miteinander vergleichen zu können, sind sie mit Hilfe der $p \cdot v/p$ -Kurven auf einen bestimmten Druck — gewählt wurde 760 mm Hg

— und die Versuchstemperatur von 20° zu reduzieren. Auf diese umständliche Methode wird man verzichten und das BOYLE'sche Gesetz benutzen, wenn es sich um so geringe adsorbierte Gasmengen handelt, daß die $p \cdot v/p$ -Kurven dieser Gasmengen innerhalb der Versuchsfehler parallel zur Druckachse verlaufen. Welche Fehler durch die Verwendung des BOYLE'schen Gesetzes bei Umrechnung einer Gasmenge auf einen bestimmten Druck auftreten, soll folgendes Beispiel zeigen. Von einer C_3H_8 -Menge, deren Volumen bei einem Druck von 200 mm Hg $178,85 \text{ cm}^3$ betrug, wurde mit Hilfe des BOYLE'schen Gesetzes das Volumen zu $47,067 \text{ cm}^3$ bei einem Druck von 760 mm Hg berechnet, während tatsächlich das Volumen bei diesem Druck zu $46,481 \text{ cm}^3$ gemessen wurde.

Um die adsorbierten Gasmengen bei einer anderen Temperatur als der Versuchstemperatur, etwa 0° anzugeben, wird man das GAY-LUSSAC'sche Gesetz auch nur bei geringen Gasmengen benutzen dürfen. Um sich auch von diesem Gasgesetz freizumachen, wird das leere Adsorptionsgefäß A bis zur Marke M_3 in einem WEINHOLD'schen Gefäß auf 0° — ebenso kann jede andere Temperatur gewählt werden — gebracht, während sich die Meßvorrichtung in dem Thermostaten auf 20° befindet. Die Versuchsführung entspricht der eben beschriebenen, bei der Meßvorrichtung und Adsorptionsgefäß dieselbe Temperatur besitzen. Es ergibt sich in genau derselben

Weise in dem auf der tiefen Temperatur befindlichen Adsorptionsgefäß und dem auf 20° befindlichen Glasrohre bis zum Hahne H_2 eine Gasmenge, gemessen als Volumen in Kubikzentimeter bei dem Gleichgewichtsdruck p und der Temperatur 20° . Vermindert man dieses Volumen um das Volumen des Gases, das sich in dem Zu-leitungsrohr vom Hahn H_2 bis zur Marke M_3 befindet, so erhält man das Volumen V_{20} der bei 20° und dem Druck p gemessenen und auf der Temperatur T im Adsorptionsgefäß bis zur Marke M_3 sich befindenden Gasmenge. Das Volumen V_T , das dieser Gasmenge bei der Temperatur T im Adsorptionsgefäß zur Verfügung steht, wird aus dem bei 20° bestimmten Volumen des Gefäßes unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Adsorptionsgefäßes gefunden. Trägt man nun die bei einer Reihe von Drucken ermittelten $V_{20}/V_T = Q$ -Werte in Abhängigkeit vom Druck auf, so müßte sich eine Parallele zur Druckachse ergeben, wenn das Gas sich ideal verhalten würde. Dieses folgt aus der idealen Gasgleichung für $p_1 = p_2$:

$$\frac{p_1 v_1}{T_{20}} = \frac{p_2 v_2}{T_T}$$

oder

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_{20}}{T_T}.$$

In Abb. 5 unter *A* ist im Gegensatz zu dieser Forderung der Anstieg der Q/p -Kurve von C_3H_8 für $T_T = 0^{\circ}C$ ersichtlich, wobei die Neigung mit fallender Temperatur und steigendem Siedepunkt größer wird. Aus dem Verlauf der Q/p -Kurve läßt sich abschätzen, bis zu welchen adsorbierten Gas Mengen die Umrechnung auf $0^{\circ}C$ mit dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz vorgenommen werden kann. Unter *B* ist in Abb. 5 die bei -45° aufgenommene Q/p -Kurve mit

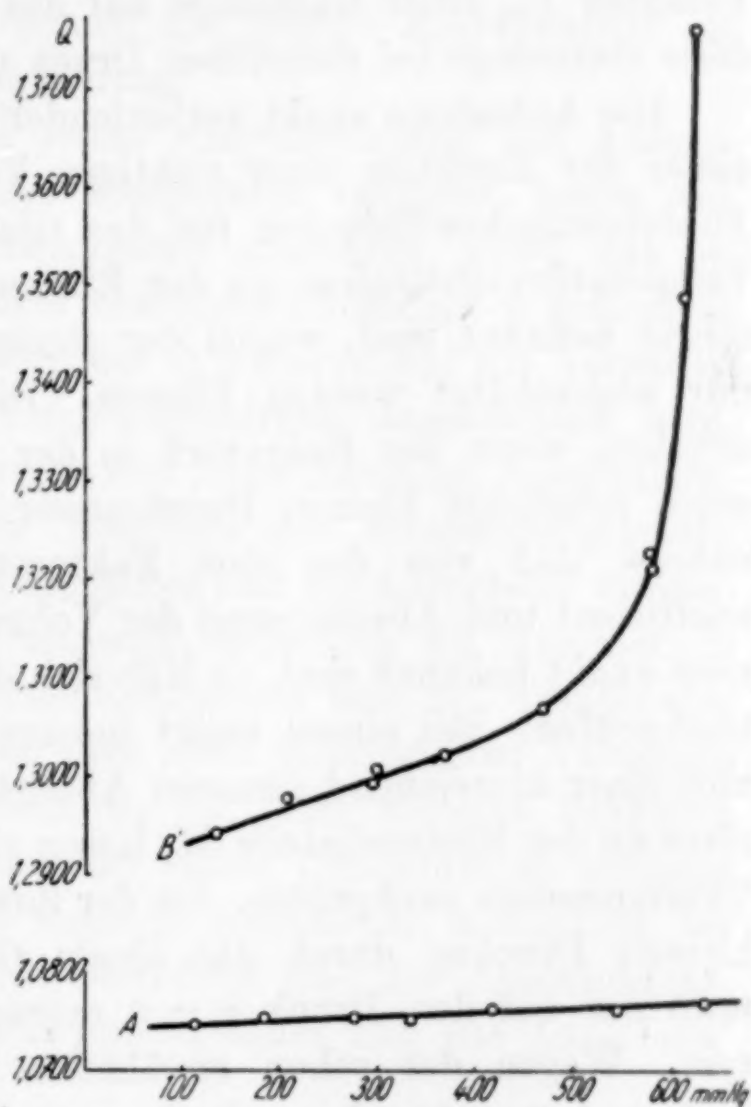


Abb. 5. Q/p -Kurven von C_3H_8 bei $0^{\circ}C$ (A) und bei $-45^{\circ}C$ (B)

C_3H_8 dargestellt, die mit Annäherung an den Sättigungsdruck nach einem zuerst geradlinigen Verlauf in einen immer steiler werdenden Anstieg übergeht. Ihr kann jedoch, da die Temperaturmessung mit einem Pentanthermometer, das wegen der Nullpunktsschwankungen und der langsamen Einstellung für exakte Temperaturbestimmungen ungeeignet ist, nur ein qualitativer Charakter zugesprochen werden, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Mit Hilfe dieser Q/p -Kurven läßt sich das bei 20° und dem Druck p gemessene Volumen V_{20} einer Gasmenge auf das Volumen V_T umrechnen, das diese Gasmenge bei demselben Druck und der Temperatur T besitzt.

Die Aufnahme exakt verlaufender Q/p -Kurven setzt voraus, daß außer der Kenntnis einer richtigen Temperatur und eines genauen Ausdehnungskoeffizienten für das Glas des Adsorptionsgefäßes die Temperaturverhältnisse an der Eintauchstelle M_3 des Verbindungsrohres bekannt sind, wegen der stetigen Änderung der Temperatur nur abgeschätzt werden können. Dieser Fehler läßt sich herabdrücken, wenn das Rohrstück in der Umgebung der Eintauchstelle einen möglichst kleinen Durchmesser besitzt. Macht man die Annahme, daß von den drei Faktoren Temperatur, Ausdehnungskoeffizient und Abschätzung der Volumina in dem Verbindungsrohre zwei exakt bekannt sind, so läßt sich der dritte auf seine Richtigkeit nachprüfen. Bei einem exakt bekannten Ausdehnungskoeffizienten und einer hinreichend genauen Abschätzung der Temperaturverhältnisse an der Eintauchstelle M_3 lassen sich die Angaben des benutzten Thermometers nachprüfen. Da der Zustand eines Gases bei genügend kleinen Drucken durch das ideale Gasgesetz wiedergegeben wird, muß der auf den Druck $p = 0$ extrapolierte Q -Wert gleich T_{20}/T_T sein. Wegen der schon erwähnten Nachteile des Pentanthermometers, dessen Angaben mit einem geeichten Thermometer verglichen worden sind, konnte diese Forderung nicht bestätigt werden. Umgekehrt läßt sich unter der Voraussetzung richtiger Temperaturangaben des Thermometers und eines genauen Ausdehnungskoeffizienten die Abschätzung der Temperaturverhältnisse in dem Verbindungsrohre nachprüfen. Wenn nach den Angaben des Thermometers der Wert Q_1 errechnet, aus der Q/p -Kurve der Wert $Q_2 = v_{20}/v_T$ extrapoliert wird und x der Betrag ist, um den das in dem Verbindungsrohr zu 20° angenommene Volumen vermindert werden muß, damit die Extrapolation den Wert Q_1 ergibt, so gilt, da die Gasmenge bei T ein Volumen $v_T + x$ und bei 20° demnach $v_{20} + x$ einnimmt, die Beziehung

$$Q_1 = \frac{v_{20} + x}{v_T + x} = \frac{v_{20} + x}{\frac{v_{20}}{Q_2} + x},$$

aus der

$$x = \frac{v_{20} - v_{20} \frac{Q_1}{Q_2}}{Q_1 - 1}$$

folgt. Übrigens eliminiert sich eine fehlerhafte Abschätzung, wenn beim Adsorptions- und Blindversuch die gleiche Eintauchtiefe gewählt wird, in sehr großer Annäherung.

Adsorptionsmessungen, bei denen Meßvorrichtung und Adsorptionsgefäß sich auf verschiedener Temperatur befinden, lassen sich in gleicher Weise wie die Blindversuche ausführen, wobei das bei der Temperatur von 20° und dem Gleichgewichtsdruck p gefundene Volumen der Gasmenge mit Hilfe der Q/p -Kurve auf die Versuchstemperatur und denselben Gleichgewichtsdruck umgerechnet wird. Die Differenz dieses Volumens gegen den toten Raum im Adsorptionsgefäße, dessen Berechnung die Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Adsorptionsgefäßes und des Adsorbens' voraussetzt, ergibt die adsorbierte Gasmenge, gemessen als Volumen in Kubikzentimeter bei dem Gleichgewichtsdruck und der Temperatur des Adsorptionsgefäßes, die nach dem oben geschilderten Verfahren auf Normalbedingungen umzurechnen ist. Ein weiteres Eingehen auf diese Messung der Adsorption bei tiefen Temperaturen erübrigt sich, da an anderer Stelle¹⁾ eine Methode beschrieben worden ist, bei der die Kenntnis des spezifischen Gewichtes und der Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Adsorptionsgefäßes und des Adsorbens' vermieden wird.

Blindversuche, Meßgenauigkeit, Herstellung und Einfüllung des Adsorbens'. Da die Meßpunkte der mit den Adsorptiven N_2 , H_2 , CO , N_2O , CH_4 und C_2H_6 aufgenommenen Blindversuche bei 20°, von denen zur Darstellung der Meßgenauigkeit die H_2 - und N_2O -Versuche in Abb. 6 unter *A* und *B* wiedergegeben sind, um die Drucksache streuen, sind die Adsorption an den Glaswänden, die Kontraktion der Adsorptionsapparatur infolge der genügend starken Glaswände und die Fettlöslichkeit dieser Adsorptive kleiner als die Versuchsfehler. Dagegen werden C_2H_2 und C_3H_8 , wie aus den unter *C* und *D* gezeichneten Kurven der Abb. 6 hervorgeht, durch

¹⁾ F. DURAU, Z. Physik 101 (1936), 27.

das Fett in einem einwandfrei meßbaren Betrage gebunden. Die Ausführung der dadurch notwendigen Korrektur der Isothermen setzt voraus, daß die Fettlöslichkeit bei dem Adsorptions- und Blindversuch in großer Annäherung dieselbe ist. Eine an anderer Stelle¹⁾ beschriebene fettlose Adsorptionsapparatur vermeidet den sich recht unangenehm bemerkbar machenden Einfluß des Fettes.

Aus der Lage der Meßpunkte der Blindversuche und der weiter unten beschriebenen Adsorptionsisothermen lassen sich die adsorbierten Mengen auf $\pm 0,04 \text{ cm}^3$ genau bestimmen, falls man von

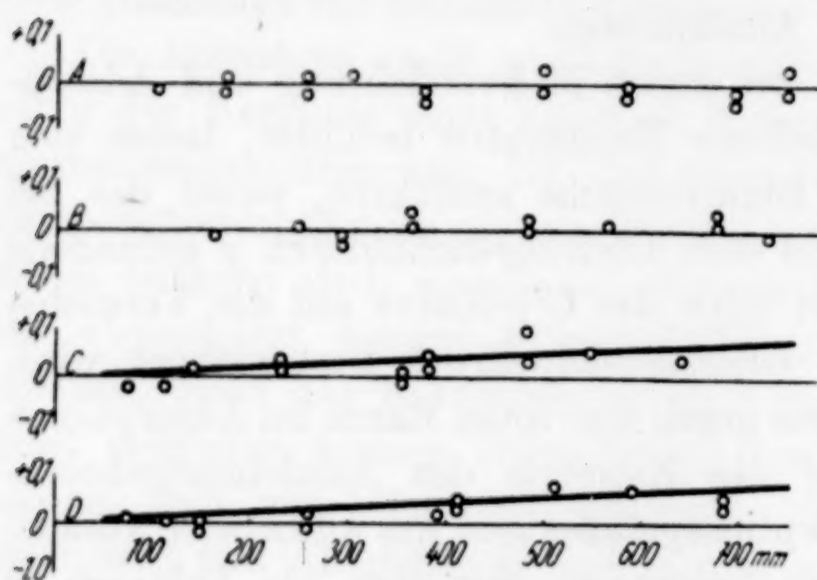


Abb. 6. Blindversuche mit H_2 (A), N_2O (B), C_2H_2 (C), C_3H_8 (D)

einigen stärker herausfallenden Meßpunkten absieht. Macht man die Annahme, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes auf Grund der Streuung der Meßpunkte der Abb. 3 auf $0,05 \text{ cm}^3$, die Temperatur auf $0,02^\circ$ und der Druck auf $\pm 0,1 \text{ mm Hg}$ bestimmen lassen, können die Gasmengen auf $\pm 0,07 \text{ cm}^3$ genau bestimmt werden,

wobei, um die Rechnung möglichst ungünstig zu gestalten, das größte Volumen der Versuchsanordnung benutzt und die Fehler in der Temperatur- und Volumenbestimmung so gewählt werden, daß sie sich addieren²⁾. Da die adsorbierten Mengen sich als Differenz zweier Gas-mengen ergeben, ist der Fehler bei der Bestimmung der adsorbierten Mengen doppelt so groß. Unter Zugrundelegung der aus den Kurven entnommenen und damit experimentell festgestellten Meßgenauigkeit läßt sich bei Verwendung der geometrisch ausgemessenen Oberfläche für N_2 eine Bedeckung von $19,8\%$ einer monomolekularen Schicht bestimmen, während bei Benutzung der radioaktiv gemessenen Oberfläche $0,12\%$ gemessen werden können. Die Berechnung des Durchmessers des N_2 -Moleküls ist in der Diskussion dargelegt.

Über das Reinigungsverfahren des Bleichlorides, die Herstellung und Ausmessung der Bleichloridkugeln, das Einfüllen der Kugeln in das Adsorptionsgefäß und das Abschmelzen des zum Einfüllen

¹⁾ F. DURAU, Z. Physik 101 (1936), 27.

²⁾ Die Berechnung der Meßgenauigkeit wurde für einen Druck von 350 mm Hg durchgeführt.

dienenden und am Adsorptionsgefäß sitzenden Schliffes — in Abb. 1 ist die Abschmelzstelle mit *L* bezeichnet — ist an anderer Stelle¹⁾, an der auch ein geeigneteres Adsorptionsgefäß beschrieben ist, berichtet worden.

Spezifisches Gewicht von Bleichlorid. Wegen der im Adsorptionsgefäß befindlichen Adsorbensmenge im Betrage von 795,683 g ergibt eine fehlerhafte Bestimmung des spezifischen Gewichts um 0,05% einen Fehler im Volumen des Bleichchlorides im Betrage von 0,065 cm³. Bei dem in dieser Untersuchung angewandten und früher²⁾ beschriebenen Verfahren der spezifischen Gewichtsbestimmung, bei dem der Einfluß adsorbierter und chemisorbierter Gase vermieden wird, werden als Eichflüssigkeit Kohlenwasserstoffe von einem Siedepunkt von 120—140°C benutzt, die vorher in der üblichen Weise mit H₂SO₄, KOH, Trocknung mit CaCl₂ und Destillation behandelt worden sind. Der Einfluß der Verdunstung der Eichflüssigkeit nach dem Herausheben des Pyknometers aus dem Thermostaten konnte eliminiert werden, da die Gewichtsabnahme bis zu der beobachteten Zeit von 25 Minuten proportional mit der Zeit ging. Die Genauigkeit der Methode ist aus den Zahlenwerten 0,73137, 0,73134, 0,73138 und 0,73135 für das spezifische Gewicht der Eichflüssigkeit zu ersehen, während beim Einfüllen der Eichflüssigkeit in das Pyknometer im Vakuum ein Wert 0,73142 gefunden wurde; diese höhere Zahl ist auf ein Flüchtigwerden der leichter siedenden Bestandteile der Eichflüssigkeit zurückzuführen, so daß die Messungen mit chemisch einheitlichen Flüssigkeiten wiederholt wurden.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde das Bleichlorid in Form der als Adsorbens verwandten und dem Einfluß der Luft nach Möglichkeit entzogenen Kugeln und als kompaktes Salz mit einer möglichst kleinen Oberfläche benutzt. Weiter wurden Bleichloridkugeln verwandt, deren Oberfläche durch Behandeln mit einer konzentrierten PbCl₂-Lösung und durch schwaches Erwärmen im Hochvakuum verkleinert wurde. Durch die Verwendung des Bleichlorides in diesen drei Formen wurde neben der spezifischen Gewichtsbestimmung das Ziel verfolgt, eine Oberflächenverdichtung der Eichflüssigkeit nachzuweisen, die beim PbCl₂ wegen der Kenntnis der Oberflächengröße besonders lohnend erschien. Abgesehen davon, daß das verwandte Kohlenwasserstoffgemisch infolge einer möglichen

¹⁾ F. DURAU u. G. TSCHOEPE, 100 (1936), 145; F. DURAU, Z. Physik 101 (1936), 27.

²⁾ F. DURAU, Z. phys. Chem. 156 (1931), 195.

Änderung des spezifischen Gewichtes durch Flüchtigwerden der leichter siedenden Bestandteile nicht dazu geeignet ist, sind die in das Pyknometer eingewogenen PbCl_2 -Mengen zu gering, um einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, wie auch aus den nach Abschluß dieser Untersuchung angestellten Messungen mit C_6H_6 als Eichflüssigkeit geschlossen werden konnte. Eine Wiedergabe und Diskussion der Zahlenwerte erübrigt sich deshalb, weil beabsichtigt ist, die Frage der Oberflächenverdichtung von Flüssigkeiten nach einer genaueren Methode in Angriff zu nehmen. Wir begnügen uns deshalb mit der Angabe, daß das spezifische Gewicht des kompakten PbCl_2 zu 5,896 gefunden wurde.

Für die spezifische Gewichtsbestimmung läßt sich bekanntlich mit gleicher Berechtigung statt einer Flüssigkeit ein Gas benutzen. Man erhält hier einen exakten Wert für das spezifische Gewicht, falls entweder das Gas nicht adsorbiert wird oder die Oberfläche des Adsorbens' und die adsorbierte Menge so gering sind, daß die Adsorption gegenüber den anderen Versuchsfehlern keine Rolle spielt. Die oben beschriebene Versuchsführung ergibt, wie es aus Abb. 4 ersichtlich ist, bei einem mit dem Adsorbens gefüllten Adsorptionsgefäß zunächst die scheinbaren Volumina in Abhängigkeit vom Druck. Falls das Gas nicht adsorbiert wird, stellt die Differenz aus dem Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes und dem bei irgendeinem Gleichgewichtsdruck gefundenen toten Raum des gefüllten Adsorptionsgefäßes das Volumen des Adsorbens' und bei bekanntem Gewicht des Adsorbens' auch das spezifische Gewicht dar. Bei einer Adsorption wird ein um so höherer Wert erhalten, je stärker das Gas adsorbiert wird. Während bei den Gasen H_2 und N_2 ein Wert von 5,899 erhalten wurde, wurde beim N_2O der größere Wert 5,906 — in Abb. 4 kommt dies beim Vergleich der H_2 - und N_2O -Messungen zum Ausdruck — und bei dem noch stärker adsorbierten C_3H_8 ein Wert 5,950 gewonnen. Bei Fortsetzung dieser Messungen nach dieser Methode hat KOOPMANN für das spezifische Gewicht des kompakten Bleichlorides in Übereinstimmung mit den in dieser Abhandlung gefundenen Werten aus den N_2 - und H_2 -Messungen zu 5,899 gefunden, während nach der Pyknometermethode für das kompakte PbCl_2 der zu kleine Wert 5,896 erhalten wurde. Da N_2 und H_2 demnach bei 20° in nicht meßbarem Betrage adsorbiert werden, können ihre Isothermen gleichsam als Bezugskurven angesehen werden. Würde man statt des in dieser Abhandlung verwandten Wertes von 5,899 einen höheren Wert

verwenden, so würden die N_2 - und H_2 -Meßpunkte unterhalb der Druckachse liegen.

Es wurde oben darauf hingewiesen, daß die spezifische Gewichtsbestimmung mit dem Volumenometer die Nichtadsorbierbarkeit des als Eichflüssigkeit benutzten Gases voraussetzt. HENGLEIN¹⁾ prüft diese Voraussetzung auf zwei Wegen nach; er variiert die Menge des Stoffes, dessen spezifisches Gewicht bestimmt werden soll und stellt weiter fest, ob das spezifische Gewicht unabhängig von dem Druck ist, bei dem das tote Volumen bestimmt worden ist. Aus der Unabhängigkeit der nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Werte schließt er, daß das benutzte Gas nicht adsorbiert wird. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nicht gestattet. Die folgenden Ausführungen gelten sowohl für die Verwendung von Flüssigkeiten wie auch von Gasen. Benutzt man bei den spezifischen Gewichtsbestimmungen für einen zweiten Versuch eine doppelt so große Stoffmenge wie beim ersten, so wird wegen der doppelt so großen Oberfläche auch eine doppelt so große Menge der Eichsubstanz verdichtet. Ist x das Volumen der Eichsubstanz, die sich zusätzlich in dem Verdichtungsraum befindet, so ist das scheinbare Volumen der Bleichloridkugeln $V - x$, wo V das wahre Volumen der Kugeln ist, so daß bei einer eingewogenen Menge von w Gramm sich das spezifische Gewicht zu $\frac{w}{V - x}$ ergibt. Da bei dem zweiten Versuch bei einer Stoffmenge von $2w$ Gramm die zusätzlich verdichtete Eichflüssigkeit $2x$ und somit das scheinbare Volumen $2V - 2x$ ist, so ist das spezifische Gewicht gleichfalls $\frac{w}{V - x}$. Ergibt somit die Variation des Adsorbens unabhängige Werte für das spezifische Gewicht, so kann daraus nicht auf eine Nichtadsorbierbarkeit des verwandten Eichstoffes geschlossen werden. Die weitere Ansicht HENGLEIN's, daß die Unabhängigkeit der ermittelten Werte für das spezifische Gewicht von den jeweils benutzten Drucken ein Beweis für die Nichtabsorbierbarkeit eines Gases ist, wird durch die in Abb. 4 wiedergegebenen Messungen widerlegt. Aus den Wasserstoffversuchen werden bei sämtlichen Drucken gleiche Werte für das spezifische Gewicht erhalten; dasselbe ergeben die N_2O -Messungen der Abb. 4, liefern jedoch wegen der stärkeren Adsorption von N_2O im Gegensatz zu der von H_2 , die hier zufällig nicht meßbar ist, einen größeren Wert für das spezifische Gewicht. Solange sich durch die Meßpunkte der Abb. 4 eine Gerade legen läßt und damit die Adsorption, falls

¹⁾ FR. A. HENGLEIN, Z. phys. Chem. 115 (1925), 91.

sie vorhanden ist, proportional mit dem Druck wächst, werden für das spezifische Gewicht zu große Werte erhalten. Erst die Nicht-adsorbierbarkeit des Eichstoffes, die jedoch nach diesem Verfahren selbst bei Verwendung verschiedener Gase nicht nachgewiesen werden kann, ergibt für das spezifische Gewicht einen richtigen Wert. Wenn jedoch durch die in Abb. 4 eingezeichneten Meßpunkte sich eine gekrümmte Kurve durchlegen läßt, ist auch eine Adsorption vorhanden. Der strenge Nachweis, ob die Bestimmung nach der volumetrischen Methode zu richtigen Werten für das spezifische Gewicht führt, läßt sich nur dadurch liefern, daß man spezifische Gewichtsbestimmungen ausführt, bei denen die Gewichtseinheit des untersuchten Stoffes verschieden große Oberflächen bei den einzelnen Versuchen besitzt.

Versuchsergebnisse. Vor der Aufnahme jeder Adsorptionsisotherme wurde das Adsorbens stundenlang auf einen kleineren Druck als 10^{-5} mm Hg evakuiert. Die als Adsorptive verwandten Gase wurden aus reinen Chemikalien entwickelt und sorgfältig getrocknet, wobei die höher siedenden Gase außerdem durch Kondensation mittels flüssiger Luft gereinigt wurden. Die Adsorptive wurde in der Reihenfolge N_2 , C_3H_8 , C_2H_6 , CH_4 , C_2H_2 , N_2O , H_2 und CO untersucht.

Versuche mit N_2 , H_2 , CO und N_2O bei 20° . In Abb. 7 streuen die Meßpunkte der zwei Stickstoffversuche, von denen der eine vor

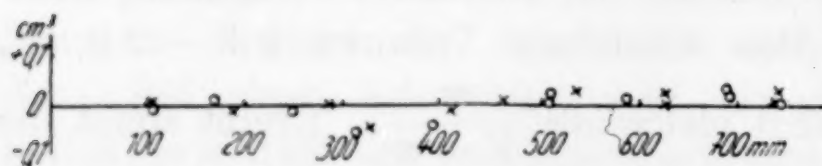


Abb. 7. N_2 -Adsorptionsversuche bei 20°

1. Versuch (Zeichen \circ); 2. Versuch (Zeichen \times)
nach dem Abschmelzen

(durch \circ dargestellt) und der andere nach dem Abschmelzen des Einfüllschliffes (durch \times wiedergegeben) um die Druckachse. Es soll hier allgemein bemerkt werden, daß

ebenso wie beim N_2 auch bei allen übrigen Gasen bis auf C_3H_8 und C_2H_2 — darauf wird weiter unten noch eingegangen werden — die beim abnehmenden Druck aufgenommenen Meßpunkte in dem Streubereich der bei steigendem Druck aufgenommenen lagen. Diese Beobachtung kann ebenso wie die schnelle Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes als ein Beweis für das Auftreten einer reinen Adsorption angesehen werden. Eine Absorption oder Chemosorption wurde bei keinem Adsorptiv beobachtet. Die Feststellung der nicht meßbaren N_2 -Adsorption steht mit Versuchen von KOOPMANN im Einklang, nach denen N_2 weder

mit geschmolzenem PbCl_2 reagiert, noch sich in ihm löst. Diese Ergebnisse zeigen, daß sich durch Herstellung unter N_2 Adsorbentien aus Bleichlorid mit einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit erzeugen lassen und daß durch bloßes Evakuieren der nur mit N_2 in Berührung gekommenen Bleichloridoberflächen eine gasfreie Oberfläche schon bei Zimmertemperatur erhalten werden kann. Die Schlußfolgerung, daß H_2 und CO entsprechend ihren tiefen Siedepunkten nicht meßbar adsorbiert werden, wird durch Abb. 8 bestätigt, in der die H_2 -

Meßpunkte als \bullet und die CO -Meßpunkte als \circ dargestellt sind. Durch die als \times wiedergegebenen N_2O -Meßpunkte läßt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine durch den Nullpunkt gehende Gerade legen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß dieser Feststellung bei der geringen N_2O -Adsorption keine große Bedeutung zuzulegen ist.

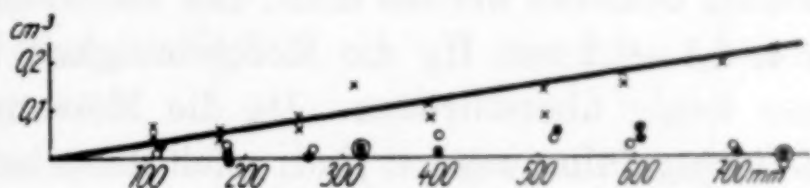


Abb. 8. Adsorptionsversuche bei 20° mit H_2 (Zeichen \bullet), CO (Zeichen \circ), N_2O (Zeichen \times)

Versuche mit CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_2H_2 bei 20° . Wie aus der Lage der als \bullet bezeichneten Meßpunkte der Abb. 9 ersichtlich ist, deuten die in der Mehrzahl über der Druckachse liegenden Meßpunkte auf eine sehr schwache

Adsorption von CH_4 hin, was bei Berücksichtigung des tiefen Siedepunktes dieses Gases gemäß den eben besprochenen H_2 -, N_2 - und CO -Messungen zu erwarten ist. Beim C_2H_6 läßt sich durch die als \circ bezeichneten Meßpunkte eine durch den Nullpunkt gehende Gerade ziehen. Ebenso liegen die C_3H_8 -Meßpunkte (durch \times bezeichnet) — ob die tiefere Lage der Meßpunkte oberhalb 600 mm Hg reell ist, muß dahingestellt bleiben — auf einer Geraden. Die Frage, weshalb die C_3H_8 -Isotherme nicht durch den Nullpunkt geht, wird in der Diskussion behandelt. Während bei den bisher untersuchten Gasen die Blindkurven mit der Druckachse

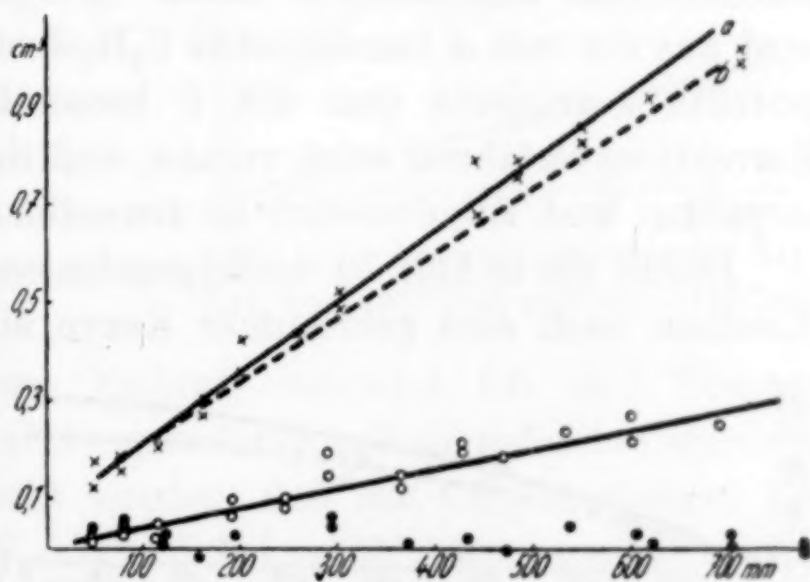


Abb. 9. Adsorptionsversuche bei 20° mit CH_4 (Zeichen \bullet), C_2H_6 (Zeichen \circ), C_3H_8 (Zeichen \times)

— ob die tiefere Lage der Meßpunkte oberhalb 600 mm Hg reell ist, muß dahingestellt bleiben — auf einer Geraden. Die Frage, weshalb die C_3H_8 -Isotherme nicht durch den Nullpunkt geht, wird in der Diskussion behandelt. Während bei den bisher untersuchten Gasen die Blindkurven mit der Druckachse

zusammenfallen, weist der in Abb. 6 unter *D* gezeichnete C_3H_8 -Blindversuch auf eine Fettlöslichkeit hin. Für ihre Existenz spricht die höhere Lage der beim Rückversuch gefundenen Meßpunkte und die Abnahme dieser irreversibel gebundenen Gasmenge, wenn die Gleichgewichtsdrucke nach einigen Stunden erneut gemessen wurden. Weiter wurde die Löslichkeit vom C_3H_8 im Fett dadurch nachgewiesen, daß die mit Hilfe der Meßvorrichtung nach einigen Stunden abermals aufgenommene $p \cdot v/p$ -Kurve eine tiefere Lage hatte, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die beobachteten Druckänderungen von 0,1–0,2 mm Hg die Meßgenauigkeit beim Ablesen des Druckes nur wenig überschritten. Da die Messungen in einer viel kürzeren Zeit ausgeführt worden sind, spielt diese langsame Gasaufnahme keine Rolle für den Verlauf der Isothermen. Die durch die Fettlöslichkeit bedingten Fehlerquellen fallen vor allem dann wenig ins Gewicht, wenn vorher schon Versuche mit demselben Adsorptiv angestellt worden sind. Die bei dem in Abb. 6 gezeichneten C_3H_8 -Blindversuch merklich in Erscheinung tretende Fettlöslichkeit wird dadurch bedingt, daß der Hahn H_1 , der nach seinem Schließen die Abnahme des Adsorptionsgefäßes von der Versuchsanordnung gestattet, ohne daß Luft zum Adsorbens dringt, stark gefettet werden mußte und sich deshalb eine reichliche Fettmenge in der Durchbohrung des Hahnkückens angesammelt hatte. Mit Hilfe der C_3H_8 -Blindkurve wird aus der mit *a* bezeichneten C_3H_8 -Isotherme die gestrichen dargestellte korrigierte und mit *b* benannte Kurve erhalten; dieses Korrektionsverfahren setzt voraus, daß die Fettlöslichkeit beim Adsorptions- und Blindversuch in demselben Betrage stattfindet.

Durch die in Abb. 10 wiedergegebenen C_2H_2 -Meßpunkte ist allem Anschein nach eine gekrümmte Kurve hindurchzulegen; eine durch

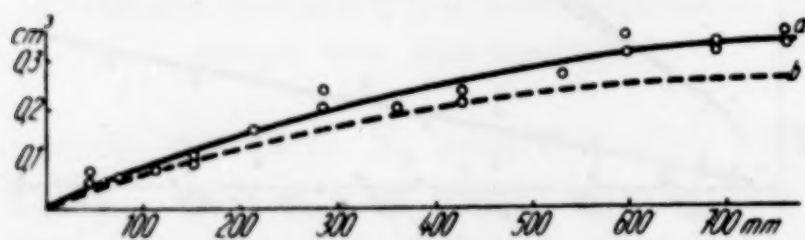


Abb. 10. Adsorptionsversuch bei 20° mit C_2H_2

die Meßpunkte hindurchgezeichnete Gerade würde die Ordinatenachse eine sehr geringe Strecke oberhalb des Nullpunktes schneiden. Mit Hilfe der

in Abb. 6 unter *C* gezeichneten C_2H_2 -Blindkurve ist der Einfluß der Löslichkeit von C_2H_2 durch das Fett eliminiert und so die gestrichen und mit *b* bezeichnete Adsorptionsisotherme gewonnen worden.

Adsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen. Nach Durchführung der Adsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen stellte sich heraus, daß wegen der Nullpunktschwankungen und der

langsamen Einstellung des Pentanthermometers die Ergebnisse zu ungenau waren, um hier wiedergegeben zu werden. Da diese Messungen von KOOPMANN nach einer vervollkommenen Versuchsführung, bei der die Kenntnis des spezifischen Gewichtes und der Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Adsorptionsgefäßes und des Adsorbens' nicht erforderlich ist, fortgesetzt worden sind, begnügen wir uns, die bei -45° aufgenommene und in Abb. 11 unter *a* gezeichnete C_3H_8 -Isotherme wiederzugeben, die nach der oben beschriebenen Versuchsführung ohne Verwendung irgendeines Gasgesetzes gewonnen worden ist. Etwaige Fehler bei der Temperaturbestimmung können sich nur auf den quantitativen, nicht auf den qualitativen Verlauf auswirken. Interessant ist der geradlinig verlaufene Teil der -45° -Isothermen, der bei der 0° - und -15° -Isothermen — letztere ist in Abb. 11 unter *b* dargestellt — nur allein beobachtet wurde, der steile Anstieg bei Annäherung an den Sättigungsdruck und der oberhalb des Nullpunktes liegende Schnittpunkt mit der Ordinatenachse bei Verlängerung des geradlinigen Teiles. Ebenso ergab der bei -80° ausgeführte C_2H_6 -Versuch den in Abb. 11 gezeichneten charakteristischen Verlauf, während bei den Temperaturen -40° und -60° nur die geradlinigen Teile gefunden wurden. Schließlich soll noch bemerkt werden, daß die CH_4 -Messungen bei -45° und -70° und ein N_2 -Versuch bei -70° auf eine sehr geringe Adsorption hinweisen.

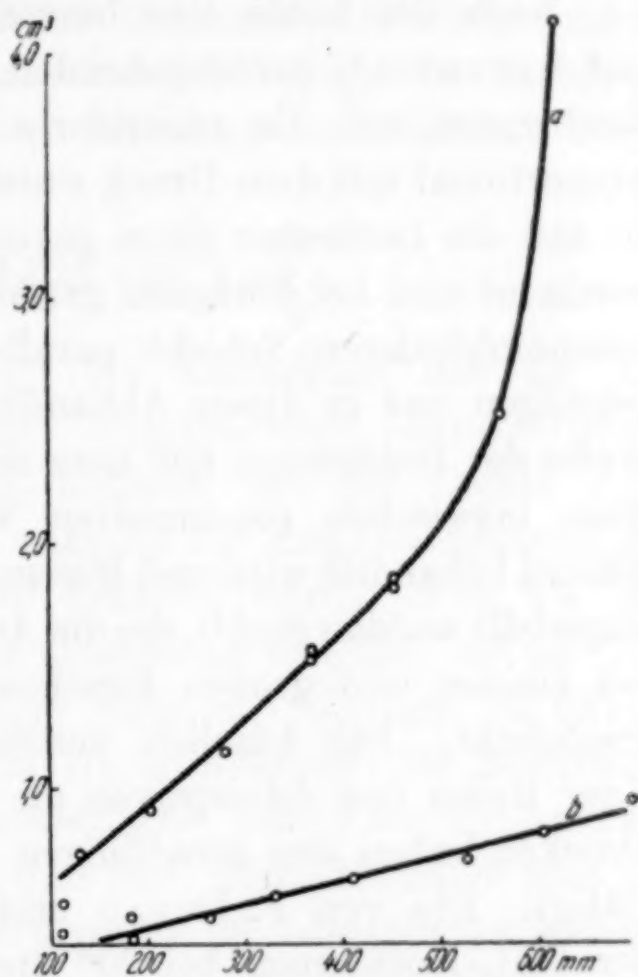


Abb. 11. Adsorptionsversuche mit C_3H_8 bei $-45^{\circ}C$ (a) und bei $-15^{\circ}C$ (b)

Diskussion. Zwecks Nachprüfung des Verlaufes der in dieser Abhandlung enthaltenen Isothermen wurden einige von ihnen nach dem von RATERS¹⁾ beschriebenen Verfahren, bei dem das ideale Gasgesetz zur Berechnung der Adsorptionsisothermen zwar benutzt, der dadurch bedingte Fehler jedoch durch eine doppelte und

¹⁾ A. RATERS, Dissertation Münster 1936.

entgegengesetzte Anwendung infolge dieser Differenzmethode herausfällt, berechnet und vollständig derselbe Verlauf gefunden. Hervorgehoben soll hier werden, daß bei Verwendung der in Abb. 1 dieser Abhandlung beschriebenen Adsorptionsapparatur auf eine vollständig gleiche Versuchsführung beim Adsorptions- und Blindversuch bei Anwendung der von RATERS beschriebenen Methode kein großer Wert gelegt werden braucht, während bei der von RATERS benutzten Apparatur diese Forderung möglichst zu erfüllen ist.

Nach der heute eine herrschende Stellung einnehmenden und auf LANGMUIR¹⁾ zurückgehenden Anschauung über den Verlauf der Isothermen soll die adsorbierte Menge vom Nullpunkt an zuerst proportional mit dem Druck zunehmen, dann weniger stark wachsen, so daß die Isotherme einen gegen die Druckachse konkaven Verlauf annimmt und bei genügend großen Drucken infolge Ausbildung einer monomolekularen Schicht parallel zur Druckachse verlaufen. Wir begnügen uns in dieser Abhandlung damit, auf die Frage des Verlaufes der Isothermen nur kurz einzugehen, da demnächst auf Grund eines inzwischen gesammelten Versuchsmaterials diese Frage eingehend behandelt wird und Messungen mit einer Adsorptionsapparatur angestellt worden sind²⁾, die die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme bei kleinen und großen Drucken in einem einzigen Versuchsgange ermöglicht. Die kürzlich veröffentlichten Adsorptionsmessungen³⁾ einer Reihe von Adsorptiven an Bleichloridoberflächen bei geringen Drucken haben den geradlinigen Anfangsverlauf der Isothermen bestätigt. Die von F. DURAU und I. RECKERS³⁾ gefundene Neigung der C_3H_8 -Isothermen bei 20° und geringen Drucken ist größer als die in dieser Abhandlung gefundene. Die verschieden große Neigung steht mit der Feststellung in Einklang, daß die Verlängerung der in Abb. 9 unter *b* gezeichneten C_3H_8 -Isotherme nicht durch den Nullpunkt hindurchgeht. Da in beiden Untersuchungen Bleichloridkugeln derselben Beschaffenheit — sie sind in einem einzigen Arbeitsgange erzeugt worden — benutzt worden sind, lassen sich die Messungen miteinander vergleichen. Berücksichtigt man ferner die bei tiefen Temperaturen ausgeführten C_2H_6 - und C_3H_8 -Messungen, deren charakteristischer Verlauf in Abb. 11 zum Ausdruck kommt, so verläuft die Adsorptionsisotherme im Anfang geradlinig, nimmt

¹⁾ J. LANGMUIR, Journ. Am. chem. Soc. 40 (1918), 1361.

²⁾ F. DURAU, Z. Physik 101 (1936), 27.

³⁾ F. DURAU u. J. RECKERS, Z. Physik 101 (1936), 755; F. DURAU u. G. TSCHOEPE, Z. Physik 102 (1936), 67.

dann eine zur Druckachse konkave Krümmung an, mündet dann abermals in eine Gerade ein und steigt schließlich mit Annäherung an den Sättigungsdruck konvex gegen die Druckachse immer steiler an. Der in der Literatur wiederholt festgestellte Anstieg bei Annäherung an den Sättigungsdruck ist auf das Einsetzen der Kondensation zurückzuführen. Die Ausbildung eines zur Druckachse parallelen Isothermenstückes liegt im Gegensatz zu der LANGMUIR'schen Anschauung nicht vor.

Dagegen stehen die Messungen mit der LANGMUIR'schen Ansicht von der Ausbildung einer monomolekularen Schicht im Einklang. Um eine möglichst große Zahl von Schichten zu erhalten, wurde der nach der Formel¹⁾

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 1,326 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

(M = Molekulargewicht, $1,326 \cdot 10^{-8}$ ein Zahlfaktor, der die Anordnung der Moleküle in dichtester Kugelpackung charakterisiert) berechnete Durchmesser d des N_2 -Moleküls mit der Dichte s im kritischen Punkt zugrunde gelegt, während für den Durchmesser des C_3H_8 -Moleküls die Dichte bei 20° benutzt wurde. Für die Bedeckung der radioaktiv gefundenen Oberfläche von $326 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ mit einer monomolekularen Schicht sind $34,22 \text{ cm}^3 N_2$ - bzw. $34,92 \text{ cm}^3 C_3H_8$, gemessen bei 0° und 760 mm Hg erforderlich; bei Benutzung der geometrisch ausgemessenen Oberfläche von $1,92 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ betragen diese Werte $0,20 \text{ cm}^3$ bzw. $0,21 \text{ cm}^3$. Berücksichtigt man die oben dargelegte Meßgenauigkeit, so genügen die adsorbierten Mengen der Gase H_2 , N_2 , CO und CH_4 nicht, um $0,12\%$ der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Selbst wenn man beim C_3H_8 aus dem bei -45° angestellten C_3H_8 -Versuch der Abb. 11 die bei einem Druck von 500 mm Hg adsorbierte Menge von 2 cm^3 — an dieser Stelle beginnt die Isotherme steil anzusteigen — in Rechnung setzt, so werden nur $5,2\%$ der radioaktiv bestimmten Oberfläche bedeckt. Bei Verwendung der geometrisch bestimmten Oberfläche kommen zwar etwa 9 Schichten heraus; jedoch erkennt man bei einer schwachen Vergrößerung der Kugeln, daß der geometrisch bestimmte Wert viel zu gering ist. Die bei 20° und einem Druck von 760 mm Hg adsorbierte C_3H_8 -Menge reicht aus, um $2,8\%$ der Oberfläche zu bedecken. Bei den Gasen N_2O , C_2H_6 und C_2H_2 ist die Bedeckung der Oberfläche noch geringer.

¹⁾ MÜLLER-POUILLET, 3, 2, S. 419.

Zusammenfassung

1. Mit der Meßvorrichtung einer Adsorptionsapparatur, die sich vollständig in einem Thermostaten befindet und vollkommen von der Atmosphäre abgeschlossen wird, werden $p \cdot v/p$ -Kurven aufgenommen und mit ihrer Hilfe die Versuchsführung so ausgebaut, daß die adsorbierten Gasmengen bei jeder Versuchstemperatur ohne Verwendung eines Gasgesetzes bestimmt werden können.

2. Die in dieser Abhandlung verwandten Adsorptive H_2 , N_2 , CO , N_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_2H_2 werden von Bleichloridkugeln, die unter N_2 hergestellt und vor der Berührung mit der Luft bewahrt worden sind, rein adsorbiert. Bei den Gasen H_2 , N_2 , CO und CH_4 bleiben die adsorbierten Mengen unterhalb der Meßgenauigkeit, obwohl eine Bedeckung von 0,12% der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht bei Zugrundelegung der radioaktiv bestimmten Oberfläche, die als die wahre anzusehen ist, und 19,8% bei Verwendung der geometrisch ausgemessenen Oberfläche hätte festgestellt werden können. Selbst die größte in dieser Abhandlung gemessene adsorbierte C_3H_8 -Menge reicht bei Benutzung der radioaktiv bestimmten Oberfläche nur aus, um 5,2% der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken.

3. Die Adsorptionsisothermen verlaufen vom Nullpunkt aus geradlinig, nehmen anschließend einen gegen die Druckachse konkaven Verlauf an, münden wieder in eine Gerade ein und steigen mit Annäherung an den Sättigungsdruck immer steiler an.

4. Die von HENGLEIN angegebenen Methoden, um die Nichtadsorbierbarkeit des Wasserstoffes an den Stoffen, deren spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, nachzuweisen, werden diskutiert.

Die Versuche wurden mit Mitteln ausgeführt, die die HELMHOLTZ-Gesellschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür wir ihr bestens danken möchten. Ferner sind wir der Jagorstiftung für die WEINHOLD'schen Gefäße und ein Transportgefäß für flüssige Luft, der Provinzialstiftung von Westfalen für ein weiteres Transportgefäß und der Bergwerksgesellschaft Hibernia Wanne-Eickel für die kostenlose Überlassung der für die Versuche erforderlichen flüssigen Luft zu großem Dank verpflichtet.

Münster, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1937.

Untersuchungen über einige Substitutionsprodukte des Kryoliths

Von A. H. NIELSEN

Versuche, das Natrium im Mineral Kryolith (Na_3AlF_6) durch zur Calciumgruppe gehörende Metalle zu ersetzen, kennen wir durch die Arbeiten von I. LEMBERG¹⁾ und A. NOELLNER²⁾.

LEMBERG behandelte Kryolithpulver einen Monat lang durch Kochen mit wäßriger Chlorcalciumlösung.

NOELLNER behandelte Kryolithpulver mit gesättigten, wäßrigen Lösungen von Ca-, bzw. Sr- und Ba-Salzen, und zwar einerseits 3 Monate lang bei 100°, andererseits 6 Tage lang bei 180—190°.

Beide Forscher kamen zu folgenden Hauptergebnissen:

1. Der Kryolith wird umgewandelt, indem äquivalente Mengen von Ca, Sr oder Ba an Stelle des Natriums treten.
2. In keinem Falle gelang es, das gesamte Natrium des Kryoliths durch Ca, Sr oder Ba zu ersetzen.
3. Die entstandenen Reaktionsprodukte waren in allen Fällen wasserhaltig.

A priori ist anzunehmen, daß der von LEMBERG und NOELLNER gefundene Natriumgehalt daher rührt, daß die Umwandlungsprodukte Kerne von unverändertem oder im besten Fall nur teilweise verändertem Kryolith enthielten. Diese Annahme wurde durch folgende Versuche bestätigt:

Einige Gramm reines Kryolithpulver (von Ivigtut, Grönland) wurde mit Ca-, Sr- bzw. Ba-Chlorid gekocht, und zwar mit der fünffachen Menge, die zur vollständigen Umwandlung des Kryoliths notwendig ist. Die Behandlung wurde in einer Porzellanschale unter Benutzung von Wasser als Lösungsmittel vorgenommen. Die Koch-

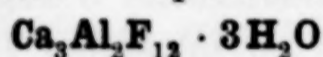
¹⁾ I. LEMBERG, Z. dtsh. geol. Ges. 28 (1876), 619—620. Ausz.: C. DOELTER, Handb. d. Mineralchemie IV (1930), 295—296.

²⁾ A. NOELLNER, Über einige künstliche Umwandlungsprodukte des Kryolithes. Dissert. Leipzig (1881) und Z. dtsh. geol. Ges. 33 (1881), 139—168. Ausz.: C. DOELTER, l. c., S. 295—302; P. GROTH, Z. Kristallogr. 7 (1883), 615—617.

zeit betrug 60 Minuten unter häufigem Umrühren. Untersuchungen von während der Kochzeit vorgenommenen Stichproben unter dem Polarisationsmikroskop zeigten, daß die kleinen (bis zu etwa $40\ \mu$ großen) Kryolithkörner anscheinend vollständig umgewandelt waren, daß aber die größeren Körner nur eine Kruste von Umwandlungsprodukten besaßen, während die Kerne noch aus Kryolith bestanden. Diese Kruste beschützte also das Innere vor weiterer Umwandlung. Trotz wiederholtem, langdauerndem Kochen mit frischen Salzlösungen erwies es sich als unmöglich, diese Kerne vollständig umzuwandeln. Analysen dieser Produkte ergaben wechselnden Natriumgehalt, bis zu etwa 2% herab.

Um also eine vollständige Umwandlung zu erzielen, wurde bei den entscheidenden Versuchen ein sehr reines¹⁾, pulverisiertes, geschlemmtes Kryolith von einer maximalen Korngröße von etwa $10\ \mu$ verwandt.

„Ca-Kryolith“. Spez. Gew. = 2,77



Etwa 4 g geschlemmtes, mit etwas Wasser verrührtes Kryolithpulver wird zu etwa $400\ \text{cm}^3$ Wasser hinzugefügt, in welchem 28 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst sind, und diese Mischung 80 Minuten lang in einer Porzellanschale gekocht. Schon mit dem bloßen Auge kann man leicht feststellen, daß eine Umwandlung stattfindet. Der Kryolith, der zu Beginn im Wasser fast unsichtbar ist, bildet nach und nach eine klare, weiße, durchscheinende Gallerte. Das Reaktionsprodukt wird durch wiederholtes Dekantieren mit kochendem Wasser vom Chlorion befreit und in einer Platinschale bei Stubentemperatur luftgetrocknet.

Ausbeute etwa 4,1 g. Berechnet etwa 4,3 g.

Im trockenen Zustand ein weißes, voluminöses Pulver.

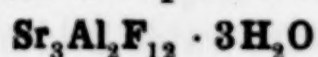
Mikroskopische Untersuchung: Rein; schwach doppelbrechend.

Analyse von über P_2O_5 getrocknetem Material:

		Berechnet:
Ca	26,7%	26,35%
Al	11,8%	11,82%
F	50,2%	49,98%
H ₂ O	11,5%	11,85%

Glühverlust beim Schmelzen = 13,5%.

¹⁾ Analyse vgl. S. 160.

„Sr-Kryolith“. Spez. Gew. = 3,33

Etwa 4 g geschlemmtes Kryolithpulver wird 45 Minuten lang in einer wäßrigen Lösung von 15 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gekocht. Nach Dekantieren erneutes, 60 Minuten langes Kochen mit einer frischen Lösung von 10 g Strontiumchlorid. Das auch in diesem Falle gelatinöse Produkt wird ausgewaschen und bei Stubentemperatur getrocknet.

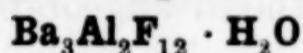
Ausbeute etwa 5,6 g. Berechnet etwa 5,7 g.

Getrocknet ein weißes, voluminöses Pulver.

Mikroskopische Untersuchung: Rein; optisch isotrop.

Analyse von über P_2O_5 getrocknetem Material:

		Berechnet:
Sr	43,9%	43,90%
Al	9,2%	9,01%
F	38,3%	38,07%
H ₂ O	8,7%	9,02%
Glühverlust beim Schmelzen = 11,8%.		

„Ba-Kryolith“. Spez. Gew. = 4,43

Etwa 4 g geschlemmtes Kryolithpulver wird mit einer wäßrigen Lösung von 28 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 90 Minuten lang gekocht. Das Reaktionsprodukt ist hier nicht gelatinös, sondern dicht und sieht gefälltem Bariumsulfat ähnlich. Nach der gewöhnlichen Behandlung und Trocknung bei Stubentemperatur stellt es ein weißes Pulver dar.

Ausbeute etwa 6,5 g. Berechnet etwa 6,7 g.

Mikroskopische Untersuchung: Verhältnismäßig rein.

Analyse von über P_2O_5 getrocknetem Material:

		Berechnet:
Ba	57,8%	57,87%
Al	7,8%	7,58%
F	32,0%	32,02%
H ₂ O	2,4%	2,53%
Glühverlust beim Schmelzen = 4,6%.		

Die erwähnten drei Stoffe, welche aus Kryolith durch Ersatz seines Natriums durch Ca, Sr bzw. Ba unter Wasseraufnahme gebildet wurden, sind alle außerordentlich schwerlöslich sowohl in kaltem wie auch in kochendem Wasser. Dagegen lösen sie sich leicht in warmer, schwacher Salzsäure. Außerdem sind sie löslich in kochender Aluminiumchloridlösung. „Ca-Kryolith“ löst sich sehr leicht in warmer, verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet beim Stehen schöne Gipskristalle aus.

„Sr-Kryolith“ und „Ba-Kryolith“ zersetzen sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines unlöslichen Bodensatzes von SrSO_4 bzw. BaSO_4 .

Sämtliche drei Stoffe haben gemeinsam, daß sie, bei Erhitzung einer Probe in einem offenen, engen Glas, sauer reagierenden Wasserdampf abgeben, der sich an den Seiten des Glases in Tropfen niederschlägt. Bei stärkerer Erhitzung bildet sich ein weißes Sublimat auf der Innenseite des Glases. Beide Erscheinungen sind von verwandten, wasserhaltigen Fluorverbindungen, wie z. B. Thomsenolith und Ralstonit, wohlbekannt.

Sie sind, ebenso wie der Kryolith, alle leicht schmelzbar, besonders die Calciumverbindung. Beim Schmelzen zersetzen sie sich.

Versuche, durch Verdunsten gesättigter, wäßriger Lösungen Kristalle von diesen Stoffen zu erhalten, gelangen nur mit der Strontiumverbindung. Hier schieden sich schwach doppelbrechende, etwa $10\ \mu$ lange, nadelförmige Kristalle aus, die in der Längsrichtung optisch positiv sind, einen Brechungsindex von etwa 1,42 aufweisen und in der Regel sphärolithisch angeordnet sind.

Optische Untersuchung des Analysenmaterials und der Schmelzmassen

(Vakuolen und Flüssigkeitseinschlüsse
wurden in keinem der Fälle beobachtet)

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $n_D = 1,413 \pm 0,002$, sehr schwach doppelbrechend. — Die pulverisierte Schmelzmasse ist inhomogen. Der Brechungsindex für die Hauptmenge ist auf etwa 1,39 gesunken, und die Doppelbrechung hat zugenommen; außerdem finden sich Partikel, deren Brechungsindex über 1,39 liegt.

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $n_D = 1,416 \pm 0,002$, anscheinend isotrop. — Die pulverisierte Schmelzmasse ist in diesem Falle gleichfalls inhomogen und besteht aus isotropen bis doppelbrechenden Partikeln mit Brechungsindizes von 1,42—1,44, sowie aus Partikeln mit höherem Brechungsindex.

$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $n_D = 1,455 \pm 0,003$, anscheinend isotrop. — Die pulverisierte Schmelzmasse ist doppelbrechend, zweiachsig mit einem Brechungsindex von $n = 1,46$ und enthält unzählbare isotrope Partikel mit höherem Brechungsindex.

Die optischen Untersuchungen wurden von RICHARD BÖGVAD ausgeführt, ebenso wie die auf S. 156 und 157 angeführten drei

Dichtebestimmungen. Die Brechungsindizes wurden nach der Immersionsmethode bestimmt, die Dichtebestimmungen unter Anwendung eines Pyknometers im Wasserstrahlvakuum und mit Wasser als Pyknometerflüssigkeit.

Mit den beschriebenen Kryolithderivaten sind von bisher bekannten Mineralien folgende am nächsten verwandt:

	n (Mittelwert)	Spez. Gew.
Thomsenolith ¹⁾ u. Pachnolith ¹⁾ , $\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,4119	2,982 2,976
Jarlit ²⁾ und Meta-Jarlit ²⁾ , $\text{NaSr}_3\text{Al}_3\text{F}_{16}$	1,43	3,93 3,78

mit geringen Mengen von Mg, Ca, Ba und OH.

Analytische Bemerkungen

Erwärmung wurde beim Trocknen vermieden, um eine teilweise Zersetzung der Stoffe unter Entwicklung von Wasser und Fluorwasserstoff auszuschließen. Erwärmung der über P_2O_5 getrockneten Stoffe auf 110° erzeugt nur unbedeutenden Gewichtsverlust.

Für die Ca-Verbindung wurde Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure angewandt, für die Sr- und Ba-Verbindungen mit etwa 70%iger Perchlorsäure (zur Trockne; dreimal wiederholt). Danach wurde nach den gewöhnlichen Methoden weitergearbeitet. Das ausgefällte $\text{Al}(\text{OH})_3$ ³⁾ wurde mit einer warmen Lösung von NH_4NO_3 ausgewaschen⁴⁾. Die Endfiltrate hinterließen nach Eindampfung zur Trockne mit Schwefelsäure in keinem Fall Na_2SO_4 , dagegen eine Spur von amorphem SiO_2 .

Fluor wurde in allen Fällen nach WILLARD und WINTER bestimmt (W. D. ARMSTRONG's Modifikation).

Der Wassergehalt wurde bestimmt:

1. nach ROSE-JANNASCH,
2. als Gewichtsverlust beim Glühen des mit geglühtem PbO gemischten Stoffes.

Zur Kontrolle dieser beiden Methoden wurde reiner, pulverisierter Thomsenolith nach ihnen behandelt. Resultat (Mittelwert): 8,25% H_2O . Berechnet 8,11% H_2O .

¹⁾ O. B. BÖGGILD, Meddel. om Grönland 50, Nr. 5 (1912), 127, 128 und Z. Kristallogr. 51 (1913), 612, 613.

²⁾ R. BÖGVAD, New minerals from Ivigtut. Meddel. om Grönland 92, Nr. 8 (1933), 3—11.

³⁾ 2- oder 3-malige Fällung ist notwendig.

⁴⁾ S. L. PENFIELD u. D. N. HARPER, Am. Journ. Science 32 (1886), 112 bis 113.

Schließlich wurde der angewendete, geschlemmte Kryolith analysiert. Dieser enthielt etwa 0,13% Verunreinigungen, im wesentlichen Quarz.

Bei der Analyse I wurde die Zersetzung mit Schwefelsäure vorgenommen, bei II mit Perchlorsäure.

	I	II	Berechnet:
Na	32,7%		32,86%
Al	13,1%	13,1%	12,84%
F	54,1%		54,29%

Zusammenfassung

1. Behandelt man das genügend fein verteilte Mineral Kryolith (Na_3AlF_6) mit kochenden wäßrigen Lösungen von Ca- bzw. Sr- oder Ba-Salzen, so wird das gesamte Natrium des Kryoliths durch Ca bzw. Sr oder Ba ersetzt.

2. Der Kryolith wird hierbei nicht in die einzelnen Fluoride zersetzt, sondern in wasserhaltige Doppelfluoride mit bestimmten Brechungsindizes (vgl. S. 158) überführt.

Herrn Fabrikbesitzer C. F. JARL, „Øresunds Chemiske Fabriker“ bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Erlaubnis, diese Arbeit ausführen und veröffentlichen zu dürfen.

Kopenhagen, Øresunds Chemiske Fabriker.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1937.

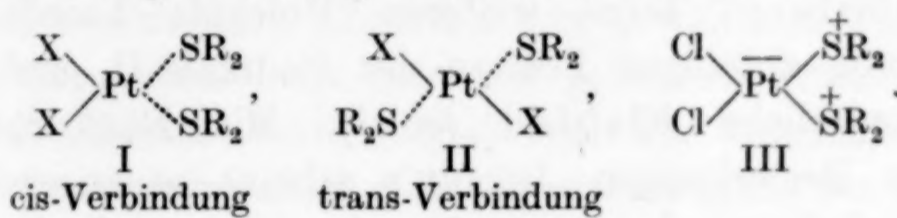
Über Konstitution, optische Aktivität und photochemisches Verhalten von Platokomplexen. II.

Von I. LIFSCHITZ und W. FROENTJES

I

Kurz nach dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung¹⁾ veröffentlichte Herr K. A. JENSEN eine Reihe von Abhandlungen über die Konstitution von Platokomplexen²⁾, zu denen wir in einigen Punkten Stellung nehmen müssen.

1. In den ersten seiner Abhandlungen berichtet JENSEN über die Messung der Dipolmomente einerseits, des Leitvermögens von Platosulfidverbindungen der allgemeinen Formeln I bzw. II andererseits.



Es zeigte sich unter anderem, daß die Dipolmomente der trans-Verbindungen sehr erheblich von Null verschieden waren³⁾. Zur Erklärung dieses unerwarteten Resultates nimmt JENSEN an, daß die Radikale der Thioäthermoleküle in II nach derselben Seite der das Platinatom enthaltenden Ebene gerichtet sind (trans-cis-Aufbau), eine Annahme, die übrigens weder anderweitig begründet noch ohne weiteres verständlich ist. Im Anschluß an diese und weitere Untersuchungen, bei denen der Einfluß der Solvatation und die verschieden große Solvatationsgeschwindigkeit der cis- und trans-Verbindungen sehr deutlich hervortraten, hat Herr JENSEN endlich⁴⁾ eine Reihe von kritischen Bemerkungen zu unserer Mitteilung veröffentlicht.

JENSEN verwirft die WARDLAW-Formel und meint, daß die vielfach auffallend verschiedenen Eigenschaften der isomeren Platosulfidkomplexe durch Solvatationsunterschiede erklärt werden können.

¹⁾ I. LIFSCHITZ u. W. FROENTJES, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 173.

²⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 97, 115.

³⁾ Vgl. hierzu auch die spätere Mitteilung von JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 225.

⁴⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 168.

Nun mußte, auch vor den schönen Untersuchungen JENSEN's, eine Solvation von Platokomplexen I und II, sofern dieselben überhaupt irgendwie Elektrolytcharakter zeigen, schon darum angenommen werden, weil in erster Sphäre gebundene Gruppen nach WERNER nicht abdissoziieren. Erst durch Einlagerung von Lösungsmittel- oder anderweitigen Molekülen, also durch Abdrängung aus der ersten Sphäre, werden die Gruppen X zu Ionen. Unsere Platosulfidkomplexe mußten also in ihren elektrolytisch leitenden Lösungen zum Teil als Aquo- bzw. Alkoholverbindungen usw. enthalten sein. Bei dem bekannten Reaktivitätsunterschied von cis- und trans-Verbindungen war weiterhin ein Unterschied ihrer Solvationsgeschwindigkeit durchaus zu erwarten.

Trotzdem ist aber die Bindung der X-Atome in I und II keineswegs „unpolar“, wie Herr JENSEN anzunehmen scheint¹⁾. Die genannten Komplexe verdanken vielmehr ihre Existenz offenbar der Ion-Dipolwirkung des doppelt geladenen Pt^{++} -Atoms auf die Sulfidmoleküle. Eine reine Kovalenzverbindung $\text{R}_1\text{-Pt-R}_2$ kann im allgemeinen überhaupt keine weiteren Moleküle koordinieren, da (abgesehen von allfälligen Feldern der Radikale R_1 und R_2) jedes hierfür erforderliche Kraftfeld fehlt²⁾. Mit Rücksicht auf die wiederholten Bemerkungen JENSEN's scheint es angezeigt darauf hinzuweisen, daß einmal zwischen Kovalenzbindung (Elektronenpaar- bzw. Spinbindung) und Elektrovalenzbindung (Elektronenabgabe bzw. -aufnahme), und weiterhin zwischen diesen Hauptvalenzbindungsarten einerseits und der Nebenvalenzbindung (Ion-Dipolbindung, Ion-Fremdionbindung) andererseits wenigstens grundsätzlich scharf unterschieden werden muß³⁾. Der Charakter der Bindung kann natürlich durch hinzutretende Polarisationserscheinungen etwas verschleiert werden.

In den hier besprochenen Komplexen betätigt das Platin nur zwei, und zwar ionogene Hauptvalenzen, die Dissoziation zu $\text{Pt}(\text{SR}_2)_2^{++}$ und $2\text{X}'$ tritt lediglich infolge der starken Feldwirkung und der Deformation der X' nicht ein, solange keine Einlagerung am

¹⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 231, 252.

²⁾ Andererseits wird ein elektrisch geladenes Atom stets anwesende Ionen, aber auch Moleküle mit permanentem oder induzierbarem Dipolmoment koordinativ binden, eventuell Autokomplexbildung veranlassen; eine Existenz koordinativer Lücken ist auch darum notwendig unmöglich; vgl. hierzu I. LIFSCHITZ, Z. wiss. Photogr. **32** (1933), 131.

³⁾ Vgl. hierzu I. LIFSCHITZ, Z. phys. Chem. **114** (1925), 485; F. EPHRAIM, Die Valenzlehre (Leipzig, 1928).

Zentralatom möglich ist. Formeln, wie sie z. B. JENSEN neuerdings¹⁾ für Sulfidkomplexe gibt (III), erscheinen wenig verständlich und sogar irreführend.

Demgemäß haben auch wir, entgegen der Meinung JENSEN's, die Platosulfidkomplexe nicht mit den metallorganischen Verbindungen verglichen. Selbst wenn die Formulierung von WARDLAW c. s. zutreffend wäre, was wir nicht behauptet haben, würden unsere Sulfidkomplexe nur zwischen den eigentlichen WERNER'schen Metallkomplexen und den metallorganischen Salzen einzuordnen sein.

Charakteristisch für unsere Komplexe (A und B):



nicht aber für die metallorganischen Salze, wäre dann der Wechsel in der Bindungsart zwischen Platin und Schwefel. In A ist Platin das mit Ladung ausgestattete, koordinierende Zentralatom, in B sind die Schwefelatome „Zentralatome“, während Platin unpolar, gleichsam „organisch“, an Schwefel gebunden erscheint. Es läge danach eine „Zentralatomisomerie“ vor. Die Möglichkeit derartiger Isomeren ist grundsätzlich stets da zu erwägen, wo der Komplex zwei oder mehr Atomarten enthält, die an sich als Zentralatome fungieren können, also einmal bei Platoamminen, -sulfinen, -phosphinen usw., andererseits bei entsprechenden Verbindungen anderer Metalle. WARDLAW, DREW und Mitarbeiter glaubten bei den Platosulfinen einen derartigen Isomeriefall mit Verschiebung der Ladung zwischen Pt und S (A und B), vor sich zu haben. Dies trifft, wie genauere Prüfung lehrt, nicht zu. Ob in anderen Fällen eine solche Zentralatomisomerie auftreten kann, muß weitere Untersuchung lehren.

2. Wir haben in unserer Arbeit die durch RAMBERG bei den analogen Thioglycolatverbindungen eingeführte Nomenklatur beibehalten. Auf die Konfigurationsfrage gingen wir nicht ein, weil die RAMBERG'schen Beweise für die cis- bzw. trans-Formeln uns zunächst nicht völlig gesichert schienen. RAMBERG²⁾ erhielt nämlich aus später zu besprechenden Gründen in zahlreichen Fällen Derivate der β -Reihe vorzugsweise aus α -Verbindungen und umgekehrt. Nach unseren eigenen späteren Erfahrungen beim Studium dieser und

¹⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936).

²⁾ L. RAMBERG, Dissert. Lund, 1913.

ähnlicher Stoffe, wie den Ergebnissen von JENSEN, möchten aber auch wir annehmen, daß die von uns und RAMBERG als α - bzw. β -Verbindungen bezeichneten Komplexe den β -bzw. α -Verbindungen nach WARDLAW und JENSEN entsprechen, also cis- bzw. trans-Verbindungen sind. Um Verwirrung zu vermeiden empfiehlt es sich, künftig überhaupt nur noch von cis- bzw. trans-Komplexen zu sprechen.

Was die photochemische Umwandlung der stereomeren Komplexe betrifft, genügt es zu bemerken, daß auch wir bereits¹⁾ betonten, daß bei der Bestrahlung der Isomeren in Lösung Gleichgewichte auftreten können, und daher Löslichkeitsverhältnisse den Sinn der Photoumwandlung beeinflussen können. Allgemein ist eine beliebige photochemische Umlagerung stereomerer Platokomplexe unter Benutzung von Löslichkeitsunterschieden sicher nicht möglich, die Umlagerung vollzieht sich vielfach nur in einer Richtung²⁾.

Herr JENSEN bemerkt nun, daß WARDLAW und seine Mitarbeiter der cis-Verbindung eine Sulfoniumformel erteilen, während wir gerade für die trans-Verbindung eine von der WERNER'schen abweichende Formulierung erwogen. Dies ist vollkommen richtig, erklärt sich aber einmal daraus, daß wir die Konfigurationsfrage, wie bemerkt, zunächst offen ließen, andererseits aber, nach den mitgeteilten und weiteren seiner Zeit unveröffentlichten Versuchen, gerade die nunmehr als trans-Verbindungen erkannten Komplexe anomales Verhalten zu zeigen schienen. Wichtig war vor allem, daß die nach WERNER stereoisomeren Verbindungen: α - und β -Cl₂Pt(d- oder l-äthiom)₂ nicht nur erheblich verschiedenes, sondern entgegengesetzt gerichtetes Drehungsvermögen besaßen. Ohne zunächst eine Erklärung vorzuschlagen, mußten wir bemerken, daß dieses Verhalten bei Annahme der WERNER'schen Formulierung schwer verständlich ist. Nach JENSEN sollen die trans-Verbindungen in bezug auf Schwefel aktive, die cis-Verbindungen aber meso-Formen darstellen. Wir werden in der folgenden Abhandlung sehen, daß diese Hypothese unhaltbar ist. Einmal können nämlich auch trans-Verbindungen dargestellt werden, die im gleichen Sinne wie die angewandte Säure drehen, andererseits kann bei den trans-Halogeniden eine Umkehr der Drehungsrichtung reversibel erzielt werden. Die Ablehnung der JENSEN'schen Hypothese, die übrigens weder das photo-

¹⁾ Vgl. z. B. S. 181, l. c.

²⁾ Vgl. folgende Mitteilung.

chemische, noch ohne weiteres das spektroskopische Verhalten der betrachteten Isomeren erklären kann, bedeutet natürlich an sich weder einen Beweis gegen die WERNER'sche noch eine Bestätigung der WARDLAW'schen Formulierung.

Es lassen sich nämlich in der Tat schwerwiegende Einwände gegen die WARDLAW-Formel anführen¹⁾, selbst wenn man das rein elektrochemische Verhalten unserer Platokomplexe nicht als überzeugend anerkennt. Es wäre immerhin noch möglich gewesen, daß in den Lösungen wenigstens eine geringe Menge von WARDLAW-Form, neben viel WERNER-Form, Leitfähigkeit und Ionenreaktion verursachte, also in Lösung Gleichgewichte zwischen z. B. $\text{PtCl}_2(\text{SR}_2)_2$ und $\text{Pt}(\text{SR}_2\text{Cl})_2$ beständen. Man hätte dann aber in Lösung stets, auch im Dunkeln, eine ziemlich rasche Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ erwarten müssen. Besäßen ferner unsere Salze die WARDLAW-Formel, z. B. $\text{Cl}(\text{R}_2\text{S}^+\text{Pt}^+\text{SR}_2)\text{Cl}$, so wäre die Solvation und die Bildung von $[\text{Pt}(\text{SR}_2)_4]\text{Cl}_2$ kaum verständlich. Dies sind gewiß nicht die einzigen Einwände, die sich erheben lassen²⁾.

Die Verhältnisse liegen zur Zeit so, daß die WERNER'sche Theorie der Platokomplexe — in vielen Fällen befriedigend, ja unzweifelhaft zutreffend — in manchen anderen insofern auf Schwierigkeiten stößt, als die Unterschiede der Isomeren zu groß erscheinen. Die von uns beobachteten Verschiedenheiten des Drehungsvermögens sind ein neues, vielleicht besonders auffallendes Beispiel hierfür. Mehrfach hat man daher versucht, in derartigen Fällen andere Formelbilder zu entwickeln, gelegentlich selbst unter Verzicht auf die ebene Lagerung der Liganden³⁾.

Die Beachtung der nie bezweifelten und nicht neu zu beweisenden Rolle der Solvation und die stereochemischen Hilfsannahmen JENSEN's in unserem besonderen Falle genügen nicht, um alle diese Schwierigkeiten zu beheben. Ob und wie unsere Beobachtungen mit der WERNER'schen Formulierung vereinbar sind, inwiefern sie zur Lösung der Gesamtfrage beitragen können, möge erst nach Abschluß unserer Untersuchungen diskutiert werden, über die in nachfolgenden Abhandlungen weiter berichtet werden soll.

¹⁾ Die von JENSEN, l. c., hervorgehobenen Schwierigkeiten der Sulfoniumformeln brauchen hier nicht nochmals aufgeführt zu werden.

²⁾ Andererseits wird die Bildung einer starken Base aus der cis-Verbindung (nicht aber aus der trans-Form) auch durch JENSEN's Betrachtungen nicht erklärt.

³⁾ H. REIHLEN, u. a. Lieb. Ann. 447 (1926), 222.

II

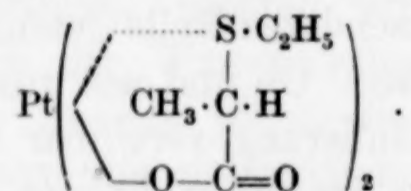
Dagegen mögen hier zunächst einige Ergänzungen und Berichtigungen des in der I. Mitteilung enthaltenen Versuchsmaterials angefügt werden¹⁾.

1. Gelegentlich der Darstellung der aktiven cis- und trans-Pt(d- oder l-äthiom)₂-Komplexe bemerkten wir, daß bei sorgfältiger Fraktionierung größerer Mengen dieser Salze vielleicht Proben mit noch höherem Drehungsvermögen zu erhalten sein würden. Entsprechende Versuche lehrten in der Tat, daß Fraktionen der cis-Verbindung mit $[\alpha]_D = 96,0^\circ$ statt früher $[\alpha]_D = 76,6^\circ$ isoliert werden konnten. Inzwischen erwiesen sich gelegentlich erhaltene Fraktionen mit noch höherem Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = \text{etwa } 106^\circ$) stets als unrein und ergaben bei Reinigung wieder weniger stark drehendes Salz. Entsprechendes gilt natürlich von den aus cis-Salz bereiteten trans-Salzen²⁾.

Die Zerlegbarkeit des cis-Salzes in Fraktionen von immerhin höherem und geringerem Drehungsvermögen führten wir auf geringe Razemisation bei der Darstellung zurück, da wir unsere aktiven Säuren für optisch rein halten konnten. Einmal beobachteten wir bei wiederholten Spaltungen nach der beschriebenen Methode niemals höhere Drehungen der aktiven Säuren als $[\alpha]_D = +107,1^\circ$ bzw. $-107,3^\circ$, sodann besaßen die Antipoden stets praktisch genau gleiches, entgegengesetztes Drehungsvermögen.

Inzwischen hatte Herr Prof. Dr. L. RAMBERG die Freundlichkeit, uns unter anderen eine sonst unveröffentlichte Dissertation von P. FITGER³⁾ zu übersenden, in der ebenfalls Versuche zur Spaltung

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möge auch ein störender, wenn auch leicht erkennbarer Druckfehler berichtigt werden; die erste Formel S. 179 lautet natürlich:



²⁾ Die Umwandlung von cis- in trans-Salz kann übrigens nicht durch Kochen der alkoholischen Lösung des ersteren mit überschüssiger aktiver Säure erzielt werden, wie ergänzend bemerkt werde. Auch nach 8-stündigem Kochen war lediglich fast vollständige Razemisation (etwa 95%), aber keinerlei Bildung von trans-Isomerem festzustellen. Die Verbindung $[\text{Pt}(\text{äthiom})_4]\text{X}_2$ scheint unbeständig zu sein. Aus Lösungen von $\text{Pt}(\text{äthiom})_2\text{Cl}_2$, denen 2 Mol äthiom zugefügt wurden, kristallisierte das Chlorid stets unverändert aus.

³⁾ Diss. Lund, 1924; die Arbeit, in der Razemisierungserscheinungen untersucht werden, ist auch im Zentralblatt nicht referiert und war uns somit unzugänglich. Herr Prof. RAMBERG stellte uns überdies auch ein Exemplar seiner

der Äthylthiomilchsäure beschrieben werden. FITGER verwendet zur Spaltung eine Suspension von Brucin in warmem Wasser und erhält so nur das Brucinsalz der l-Säure, das nach mehrfachem Umkristallisieren den Schmelzpunkt $131-133^{\circ}$ zeigt, während wir $131-132^{\circ}$ fanden. Dagegen findet FITGER für sein Salz $[\alpha]_D = -46,4^{\circ}$ (in etwa 9% alkoholischer Lösung), während wir unter vergleichbaren Bedingungen nur $[\alpha]_D = 43,0^{\circ}$ fanden. Entsprechend ist auch das Drehungsvermögen der von FITGER isolierten Säure erheblich höher als dasjenige unserer Präparate. Eine genaue Nachprüfung der Resultate konnten wir bisher leider noch nicht vornehmen¹⁾. Es ist immerhin nicht unmöglich, daß durch fortgesetztes Umkristallisieren des Brucinsalzes zwar keine wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes, wohl aber des Drehungsvermögens erzielt werden könnte.

Da nun razemisches $\text{Pt}(\text{äthiom})_2$, wie weiterhin gezeigt werden wird, schwerer löslich ist als $\text{Pt}(\text{d- oder l-äthiom})_2$, könnte dann die Zerlegbarkeit unserer Salze in etwas höher und etwas niedriger drehende Anteile auch darauf zurückgehen, daß die angewandte aktive Säure noch etwas razemische enthielt.

Für die in unseren Untersuchungen behandelten Fragen und die gewonnenen Ergebnisse sind diese Verhältnisse übrigens von keinerlei Bedeutung. Die Erhöhung des Drehungsvermögens bei Verwendung stärker aktiver Säure ist gering, aus dem absoluten Wert desselben können und werden keine Schlußfolgerungen gezogen werden. Immerhin erschien es angezeigt, auf diese in anderer Hinsicht wertvollen Beobachtungen hinzuweisen.

2. Endlich wurde, wie angekündigt, die Frage nach der Existenz zweier Razemate der Formeln $[\text{Pt d-äthiom, l-äthiom}]$ und $[\text{Pt}(\text{d-äthiom})_2] + [\text{Pt}(\text{l-äthiom})_2]$ näher geprüft. Es schien zunächst, als ob das durch Zusammenfügen äquivalenter Mengen von $\alpha\text{-Pt}(\text{d-äthiom})_2$ und $\alpha\text{-Pt}(\text{l-äthiom})_2$ erhaltene Razemat höheren Schmelzpunkt (214°) und etwas geringere Löslichkeit besäße als direkt aus razemischer Säure dargestelltes (Schmelzpunkt 209°). Bei sorgfältigem, mehrfachem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol verschwand diese

eigenen Dissertation (Lund 1913) zur Verfügung, die, obschon in schwedischer Sprache verfaßt, uns wertvollste Dienste leistete. Indem wir Herrn Prof. RAMBERG auch an dieser Stelle für seine freundlichen Mitteilungen bestens danken, stellen wir gern fest, daß er in seiner Dissertation (S. 6) bereits auf den Wert von Untersuchungen von Komplexen mit aktiven Thioäthersäuren hingewiesen hat.

¹⁾ Die Spaltungen der S-Äthyl-thiomilchsäure werden von dem einen von uns (Fr.) noch genauerer Untersuchung unterzogen.

Schmelzpunktdifferenz indes vollkommen, beide Komplexe schmolzen schließlich bei 209° (unter Zersetzung). Auch die Bestimmung der Löslichkeiten zeigte, daß eine Razematisomerie im Sinne REIHLEN's nicht festzustellen ist¹⁾ und beide Salze, innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Löslichkeit in absolutem Alkohol zeigen, wie beistehende Tabelle 1 lehrt:

Tabelle 1
Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 20,5°

Stoff	Millimol pro Liter
cis-Pt(razem. äthiom) ₂	11,60
cis-Pt(d-äthiom) ₂ + cis-Pt(l-äthiom) ₂	11,59
cis-Pt-d-äthiom) ₂	16,32
trans-Pt(razem. äthiom) ₂	4,80
trans-Pt(d-äthiom) ₂	5,16

Die Tabelle enthält Resultate von jeweils 4—5 Bestimmungen, die sehr gut übereinstimmen. Man erkennt, daß die razemischen Verbindungen schwerer löslich sind als die aktiven. Höherer Schmelzpunkt zeigt also nicht immer reineres Salz an. Jedenfalls ist die Existenz einer Racematisomerie danach nicht nachweisbar.

Über die weitere Untersuchung unserer Salzreihe wird in der folgenden Abhandlung berichtet werden.

¹⁾ Selbstverständlich nur im vorliegenden Falle, in anderen Salzreihen mag eine derartige Isomerie durchaus bestehen.

Groningen, *Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Reichsuniversität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1937.

Beiträge zur Kenntnis der Konstitutionen der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems und ihrer Salze

II. Mitteilung¹⁾. Über die Säuren des Arsens

Von F. FEHÉR und G. MORGENSTERN

Mit 2 Abbildungen im Text

I. Problemstellung

a) Arsensäure

Die Literatur über das System $\text{As}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ ist in letzter Zeit von HÜTTIG²⁾ zusammengestellt worden. Danach sind im Laufe der Zeit folgende kristallisierten Hydrate des Arsenpentoxyds beschrieben worden: $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,667\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Über die Existenz der einzelnen Vertreter dieser Reihe lagen widersprechende Mitteilungen vor, bis durch die Arbeiten von SIMON und THALER³⁾ eine weitgehende Klärung erfolgte. Sie bauten das Halbhydrat der Arsensäure $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (bzw. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) im Tensimeter isobar ab und fanden zwischen diesem und dem Anhydrid nur ein Hydrat von der Formel $(\text{As}_2\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die gleichen Verbindungen erhielten auch AUGER⁴⁾, BAUD⁵⁾, BALAREFF⁶⁾, MENZIES und POTTER⁷⁾ bei Entwässerungsversuchen. SIMON und THALER³⁾ gelang auch durch Kristallisationsversuche die Darstellung der Verbindung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die, als H_7AsO_6 geschrieben, als Stammverbindung für mehrkernige komplexe Arsenverbindungen Bedeutung hat.

¹⁾ I. Mitteilung. A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 289.

²⁾ R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Hydroxyde u. Oxydhydrate, Leipzig, Akademi. Verlagsgesellschaft 1937, S. 482.

³⁾ A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 143.

⁴⁾ V. AUGER, Compt. rend. **134** (1902), 1059.

⁵⁾ E. BAUD, Compt. rend. **145**, 322.

⁶⁾ D. BALAREFF, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 73.

⁷⁾ A. MENZIES u. P. POTTER, Journ. Am. chem. Soc. **34** (1912), 1452.

Das der Orthoarsensäure entsprechende 3-Hydrat konnte bisher in kristallisierter Form nicht dargestellt werden, und auch aus der Form des SIMON'schen Abbaudiagrammes muß die Existenz dieser Phase verneint werden. Allein sind diese Gründe nicht zwingend, um die Existenz der H_3AsO_4 -Moleküle in wasserfreiem Zustande überhaupt in Abrede zu stellen, denn die Zustandsdiagramme können z. B. nicht entscheiden, welche Molekülformen in der flüssigen Phase vorhanden sind. Selbst eine mögliche feste Phase kann bei dem tensimetrischen Abbau aus irgendeinem Grunde nicht auftreten¹⁾.

Nun ist aber bekanntlich die Arsensäure in verdünnter Lösung in ihrem chemischen Verhalten und Aufbau der homologen Phosphorsäure sehr ähnlich. So bildet sie als 3-basische Säure auch 3 Reihen von Salzen, die sich gegen Indikatoren wie die Phosphate verhalten. Auch die Dissoziationskonstanten der 3 Stufen sind ähnlich den entsprechenden der Phosphorsäure. Ebenso stimmen die Löslichkeitsverhältnisse überein, ja sogar die Kristallformen entsprechender Salze sind gleich, so daß bekannterweise an diesen Salzen zuerst der Isomorphismus studiert wurde. Die Frage aber, ob verdünnte orthoarsensaure Lösungen bis zu der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eingedampft noch H_3AsO_4 -Moleküle enthalten oder nicht, kann aus den bisher vorliegenden Untersuchungen nicht beantwortet werden. Jedenfalls ist nach der Arbeit von SIMON und THALER²⁾ sicher, daß aus der flüssigen Phase von der theoretischen Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sich nur Kristalle der Zusammensetzung $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ausscheiden.

Untersuchungen mit Hilfe des Ramaneffektes sollten nun über die Existenz der H_3AsO_4 -Moleküle in Lösung eine Klärung herbeiführen.

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit war festzustellen, ob die 100%ige Orthoarsensäure eine der OH-Schwingung entsprechende Bande besitzt oder nicht. Aus der Intensität bzw. aus der An- oder Abwesenheit dieser Frequenz kann nämlich auf den Charakter der O-H-Bindung geschlossen werden. Liegt eine Verbindung mit ausgesprochen homöopolarer O-H-Bindung vor, wie es (im Sinne von HANTZSCH) bei den Pseudosäuren der Fall ist, so kann eine starke dieser Bindung entsprechende Bande erwartet werden. Enthält die

¹⁾ R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, l. c., S. 483. Vgl. dazu auch die Ansichten von V. AUGER, *Compt. rend.* 197 (1933), 1639 und von A. ROSENHEIM u. H. ANTELMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 187 (1930), 396.

²⁾ A. SIMON u. E. THALER, l. c.

Verbindung dagegen rein ionogen gebundene Wasserstoffatome (echte Säuren im HANTZSCH'schen Sinne), so wird nach den Anschauungen von PLACZEK¹⁾ die für die O-H-Gruppe charakteristische Frequenz ausbleiben. Im ersten Falle kann das Vorhandensein der O-H-Bande als sicherer Beweis für die Pseudoform gelten. Aus dem Fehlen der O-H-Schwingung kann dagegen auf die Aciform geschlossen werden, jedoch, von den theoretischen Gründen abgesehen, wegen experimenteller Schwierigkeiten (Untergrund) nicht mit völliger Sicherheit.

Das Ramanspektrum der freien Arsensäure ist unbekannt. Die wenigen bisherigen Ramanuntersuchungen erstreckten sich nur auf das AsO_4 -Ion²⁾ in Salzen. Die Ergebnisse sind unvollständig. Teilweise fehlen z. B. nähere Angaben, ob primäre, sekundäre oder tertiäre Salze untersucht wurden. Darauf scheint auch ein Widerspruch mit unseren Meßergebnissen zurückzuführen sein, auf den wir weiter unten noch näher hinweisen werden.

b) Arsenige Säure

SIMON und FEHÉR³⁾ konnten die phosphorige Säure mit Hilfe des Ramanspektrums als komplexe 2-basische Säure mit der Koordinationszahl 4 als $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ festlegen, da sie im Spektrum eine der P-H-Bindung zuzuordnende Frequenz fanden. Es lag deshalb nahe, die arsenige Säure mit der gleichen Problemstellung wie die phosphorige Säure zu untersuchen.

Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen

a) Säuren und Salze des 5-wertigen Arsens

Arsensäure. Als Ausgangsprodukt diente zunächst Acidum arsenicum puriss. von Kahlbaum. Die wäßrige Lösung zeigte eine rötliche Farbe und hinterließ einen weißen unlöslichen Rückstand. Nach mehrfacher Filtration durch eine G 4-Fritte von SCHOTT wurde die auf dem Wasserbad bis zur Syrupdicke eingedampfte Säure als $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zur Kristallisation gebracht. Sie war für die Versuche genügend rein. Später gelangte ein Präparat Acidum arsenicum (Pyro) puriss. von Merck zur Verwendung. Seine wäßrige Lösung zeigte keine rötliche Trübung und nach mehr-

¹⁾ G. PLACZEK, Rayleighstreuung und Ramaneffekt, Handbuch der Radiologie, 2. Aufl., 6, II. Leipzig, Akadem. Verlagsges.

²⁾ H. NISI, Japan. J. Physics 5 (1929), 119; J. C. GOHS u. S. K. DAS, Journ. phys. Chem. 36 (1932), 589; S. M. MITRA, Science and Culture 2 (1936), 56.

³⁾ A. SIMON u. F. FEHÉR, l. c.

maligem Filtrieren durch eine G 4-Fritte erwies sich die Säure nicht nur chemisch, sondern auch als optisch sehr rein.

Die Darstellung einer 100%igen Orthoarsensäure bereitete insofern Schwierigkeiten, als es nicht gelang, durch allmähliche Temperatursteigerung das 4-Hydrat zu entwässern, denn immer traten Kristalle des Hydrates $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf. Auch ein Erhitzen von fester Arsensäure (die ein Gemisch von As_2O_5 und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist) mit überschüssigem Wasser im Bombenrohr brachte nicht den Erfolg. Schließlich glückte die Darstellung durch Erhitzen der Säure im Reagenzglas bei dauerndem kräftigen Schütteln über einer kleinen entleuchteten Bunsenflamme. Die Analyse ergab 99,9% H_3AsO_4 . Sie wurde jodometrisch nach KOLTHOFF¹⁾ und gravimetrisch als Ag_3AsO_4 ²⁾ ausgeführt. Die 100%ige Arsensäure ist eine klare farblose, bei Zimmertemperatur sehr zähe Flüssigkeit. Es gelingt nicht, sie länger als etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in der flüssigen Phase zu erhalten, da dann in immer stärkerem Maße Kristalle von $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ausfallen. In der wasserfreien Arsensäure dürften sich demnach die H_3AsO_4 -Moleküle in einem labilen Zustand befinden. Die Ramanaufnahme mußte daher in dieser Zeit beendet sein. Es war auch möglich, bei Aufnahmen ohne Filter schon nach 15 Minuten ein gutes Spektrum zu erhalten. Um eine Belichtung von 30 Minuten zu ermöglichen, wurde das Spektrum zweier Präparate nacheinander auf die gleiche Stelle der Platte photographiert.

$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, K_3AsO_4 . Ersteres wurde aus H_3AsO_4 und überschüssiger NaOH pro analysi unter möglichstem Luftausschluß bereitet³⁾. Dagegen konnte das K_3AsO_4 nur durch Neutralisation äquivalenter Mengen KOH (Merck pro analysi) und H_3AsO_4 erhalten werden, da es sehr hygroskopisch und daher nur schwer zur Kristallisation zu bringen ist. Die Ramanspektren wurden an einer 26,1%igen Lösung des Natriumsalzes und einer 53,4%igen des Kaliumsalzes aufgenommen.

Na_2HAsO_4 , K_2HAsO_4 . Es wurde das Merck'sche Natrium arsenicum puriss. verwendet. Das Kaliumsalz wurde wie das

¹⁾ J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse II, 1928, S. 391.

²⁾ H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen 1930, S. 91.

³⁾ H. MENZEL u. W. HAGEN (Diss. W. HAGEN) fanden, daß nach dieser Darstellung ein Überschuß von Alkali im tertiären Salz vorhanden ist, gemäß der Formel $\text{Na}_{3,2}\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Erscheint demnächst in der Z. Elektrochem. Vgl. hierzu auch die entsprechenden Beobachtungen an Trinatriumphosphat-12 Hydrat durch H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. 43 (1937), 104.

tertiäre Salz durch Neutralisation im stöchiometrischen Verhältnis gewonnen, da es ebenfalls sehr hygroskopisch ist. Es wurde auch die Darstellung durch Titration der H_3AsO_4 mit KOH gegen Phenolphthalein und Thymolphthalein in Analogie zu den Verhältnissen bei der Phosphorsäure versucht. Der Umschlag ist jedoch so unscharf, daß keine guten Ergebnisse erzielt wurden. Die untersuchte Natriumsalzlösung war 29,8%ig, das Kaliumsalz 42,7%ig.

NaH_2AsO_4 , KH_2AsO_4 . Beide Salze entstehen bei der Neutralisation von Arsensäure mit Lauge bei Verwendung von Methylorange als Indikator. In schönen Kristallen scheiden sie sich aus der Lösung aus und lassen sich durch Umkristallisieren reinigen. Von einer 26,2%igen Lösung des Natriumsalzes und einer 23,1%igen Lösung des Kaliumsalzes wurden Ramanaufnahmen gemacht.

Da alle zur Ramanuntersuchung kommenden Lösungen weitgehend optisch leer sein müssen, wurden sie durch eine G 4-Fritte filtriert. Wenn dies nicht genügte, wurde ein Membranfilter erfolgreich verwendet.

b) Säuren und Salze des 3-wertigen Arsens

Arsenige Säure. Zwecks Darstellung der arsenigen Säure wurde As_2O_3 (Merck pro analysi) mit Wasser 2 Tage lang auf etwa 90°C erwärmt und gleichzeitig kräftig gerührt. Dabei gingen 61,2 g pro Liter in Lösung. Zur Ramanaufnahme mußte diese Lösung auf 70–90°C gehalten werden, da sonst As_2O_3 auskristallisierte. Man vermied das durch öfteres Unterbrechen der Aufnahme und Anwärmen der Küvette in einem Wärmebad. Außerdem kam noch eine Lösung zur Untersuchung, die bei Zimmertemperatur 20,1 g As_2O_3 /Liter enthielt.

Arsenite. Diese wurden durch Neutralisation von 1 Mol As_2O_3 mit 2, 4 und 6 Mol Lauge dargestellt, entsprechend den 3 Salzen einer etwaigen orthoarsenigen Säure.

K_3AsO_3 . Es entsteht nach STAVENHAGEN¹⁾ durch längeres Kochen von alkoholischer KOH mit feingepulvertem As_2O_3 am Rückflußkühler. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol gelingt es, die am Boden befindliche opaleszierende syrupartige Flüssigkeit zur Kristallisation zu bringen. Die jodometrische Bestimmung ergab für Arsen 31,11% (theoretisch 31,19%). Das Kalium wurde nach dem Ausfällen des Arsens als Silberarsenit, als Chlorid bestimmt. Analyse: 48,5% (theoretisch 48,8%).

¹⁾ A. STAVENHAGEN, Journ. prakt. Chem. 51 (1859), 6.

Die Raman-Spektren

a) Arsensäure und ihre Salze

Die Ramanspektren wurden mit der früher beschriebenen Anordnung¹⁾ aufgenommen. Wir verwandten außer den Agfa-Isochromplatten noch die Sorte Agfa Spektral grün hart, welche letzterer man sich besonders bei der Belichtung von optisch nicht völlig leeren Substanzen mit Vorteil bedient. Die Belichtungszeiten betrugen

Tabelle 1
Frequenzen in cm^{-1}

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
H_3AsO_4 100% . . .	265	325	388	770	(815)	867	(916)
H_3AsO_4 94% . . .	265	325	388	770	815	867	919
H_3AsO_4 84% . . .	265	339	381	770	815	870	922
H_3AsO_4 61% . . .	265	339	381	770	815	870	922
H_3AsO_4 36% . . .	265	350	372	769	815	875	928
H_3AsO_4 15% . . .	265	357	372	768	813	880	936
$\text{NaH}_2\text{AsO}_4, \text{KH}_2\text{AsO}_4$	—	295	360	744	833	870	908
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4, \text{KH}_2\text{AsO}_4$	—	323	386	701	—	836	—
$\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{K}_3\text{AsO}_4$.	—	342	398	—	—	810	—

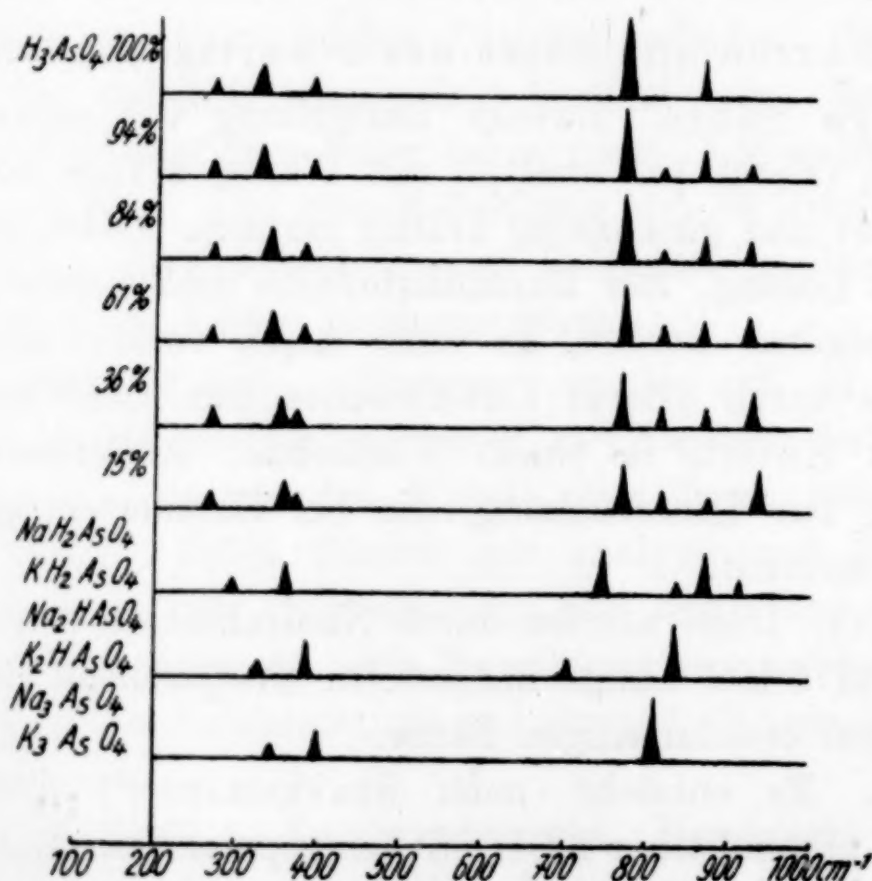


Abb. 1

1—48 Stunden. Bei Verdünnungsreihen war die Belichtungszeit stets umgekehrt proportional der Konzentration. Die gefundenen Ramanlinien sind in Tabelle 1 und Abb. 1 dargestellt. Ihre geschätzte Intensität wird in Abb. 1 durch die Länge der Striche veranschaulicht.

¹⁾ A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. Elektrochem. 41 (1935), 293; 42 (1936), 688; Ber. 69 (1936), 215; Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1937), 289.

Das Ramanspektrum der 99,9%igen Säure besteht im wesentlichen aus 6 Linien, und zwar aus drei zu einer Bande zusammenfließenden bei 265, 325, 388 cm^{-1} , aus einer starken bei 770 cm^{-1} und einer schwachen bei 867 cm^{-1} . Die 6. Frequenz ist die O-H-Bande, welche etwas verbreitet, aber doch mit aller Deutlichkeit zu sehen ist. Sie erstreckt sich von 3060—3670 cm^{-1} mit einem Maximum bei 3470 cm^{-1} . Darüber hinaus sind die Frequenzen 815 und 916 cm^{-1} angedeutet. Ihre Intensität nimmt mit fallender Konzentration zu. Mit Sicherheit (und genau vermeßbar) sind sie erst von der 94%igen Säure ab vorhanden.

Bei allmählicher Verdünnung verwandeln sich die Frequenzen 265 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 388 cm^{-1} in zwei Linien derart, daß 325 und 388 zu einer zusammenfließen. Die Hauptfrequenz 770 cm^{-1} verschiebt sich nicht bei der Verdünnung, nur ihre Intensität nimmt etwas gegenüber der Intensitäten der übrigen Linien ab. Die Aufnahmen mit größerer Verdünnung zeigten nichts Neues, deswegen sind sie in der Tabelle 1, Abb. 1 nicht aufgenommen.

Bei den Natrium- und Kaliumsalzen¹⁾ entsprechen den drei bei der Verdünnung zu einer Bande zusammenfließenden Linien 2 ebenfalls etwas diffuse Frequenzen. Die der Hauptlinie der Säure (770 cm^{-1}) entsprechenden Frequenzen des primären und sekundären Salzes zeigen abnehmende Intensität mit zunehmendem Alkaligehalt. Im tertiären Arsenat ist eine entsprechende Linie überhaupt nicht vorhanden. Auf Grund unserer Aufnahmen sind die angegebenen Frequenzen den einzelnen Molekül bzw. Ionensorten folgendermaßen zuzuordnen:

H_3AsO_4	265, 325, 388, 770, 867, 3470 (815), (916)
H_2AsO_4^-	295, 360, 744, 833, 870, 908
HAsO_4^{--}	323, 386, 701, 836
AsO_4^{---}	342, 398, 810

NISI²⁾, MITRA³⁾, GOSH und DAS⁴⁾ fanden für Natriumarsenat die in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenzen.

Tabelle 2
Frequenzen in cm^{-1}

NISI, 7% Na-Arsenat	—	—	837	—
GOSH und DAS	349	462	—	—
MITRA	349	465	837	(978)?
FEHÉR und MORGENSTERN	323	386	836	—

¹⁾ Entsprechende Natrium- und Kaliumsalze zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Unterschied.

²⁾ H. NISI, Japan. J. Physics 5 (1929), 119.

³⁾ S. M. MITRA, Science and Culture, 2 (1936), 56.

⁴⁾ I. C. GOSH u. S. K. DAS, Journ. phys. Chem. 36 (1932), 589.

MITRA ordnet die von ihm gefundenen Frequenzen dem tertiären Arsenation zu. Ein Vergleich seiner Werte mit unseren zeigt aber eine bessere Übereinstimmung mit den Frequenzen des sekundären Arsenates. So schreibt denn auch NISI in Übereinstimmung mit uns die Frequenz 837 cm^{-1} dem sekundären Ion zu. Diese Forscher untersuchten, nach eigenen Angaben alle entweder das Merck'sche oder das Kahlbaum'sche Präparat „Natrium arsenicicum“. Das ist aber nicht das tertiäre, sondern das sekundäre Salz. Die von MITRA angegebenen Frequenzen gehören also nicht dem AsO_4''' , sondern dem HAsO_4'' -Ion zu. Die Unstimmigkeiten in den Angaben der beiden niederen Frequenzen ($349, 465\text{ cm}^{-1}$ gegenüber $323, 386\text{ cm}^{-1}$) dürfte auf die Schwierigkeit der Ausmessung zurückzuführen sein, da beide Linien sehr breit und diffus sind.

Die vorliegenden Ramanspektren der Arsensäure und ihrer Salze bei wechselnder Verdünnung und Alkalität erlauben auf die in der Einleitung dargelegten Fragestellungen folgendermaßen zu antworten.

1. Bei den Ramanspektren der Systeme von der theoretischen Zusammensetzung H_3AsO_4 bis zu denen der verdünnten Lösungen läßt sich ein kontinuierlicher Übergang feststellen. Die Hauptlinie erleidet überhaupt keine meßbare Veränderung. Die Verschiebung der anderen Linien liegt innerhalb der Grenze, wie es bei der Verdünnung anderer Substanzen auch beobachtet worden ist. Die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Linien zueinander kann durch eine fortschreitende Dissoziation bzw. Umwandlung der Pseudo- in die Aciform (vgl. unten) und durch die Änderung des von den umgebenden Molekülen herrührenden elektrostatischen Feldes mit der Verdünnung erklärt werden¹⁾. Eine wesentliche Umgestaltung des Spektrums tritt jedenfalls nicht auf, so daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß auch in den konzentrierten Lösungen und auch im System $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die gleichen Moleküle vorhanden sind wie in der verdünnten Lösung, nämlich: H_3AsO_4 .

2. Als Konstitutionsformel für die wasserfreie H_3AsO_4 kommen die Aciform $\text{H}_3[\text{AsO}_4]$ und die Pseudoform $\text{O}=\text{As}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ in Frage.

Nun haben JANDER²⁾, STÜBER und BRAIDA³⁾ durch Absorptionsmessungen gezeigt, daß H_3AsO_4 und H_2TeO_4 sowohl in der Aci- wie

¹⁾ W. BUCHHEIM, Phys. Ztschr. **36** (1935), 694.

²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 263.

³⁾ U. STÜBER, A. BRAIDA u. G. JANDER, Z. phys. Chem. (A.) **171** (1934), 320.

auch in der Pseudoform auftreten, wobei in konzentrierteren Lösungen die Pseudoform überwiegen soll. Das Auftreten der O-H-Bande in unseren Spektren der wasserfreien H_3AsO_4 beweist in Verbindung mit der großen Zahl der Linien ebenfalls das Überwiegen der Pseudoform. Bei der Aciform, beim tetraedrischen AsO_4''' -Ion, wären nur 4 Linien zu erwarten, während 6 mit Sicherheit beobachtet wurden.

b) Arsenige Säure und ihre Salze

Die Ramanspektren ergaben folgende in Tabelle 3, Abb. 2 zusammengestellte Frequenzen. Wie im präparativen Teil schon ge-

Tabelle 3

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Arsenige Säure . . .	—	—	—	642	718	—
$\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$. .	350	—	551	675	776	—
$\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH}$. .	350	—	537	675	760	—
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH(KOH)}$	350	410	533	675	753	—
K_3AsO_3	380	—	565	—	770	832

schildert ist, konnte die arsenige Säure nur in verdünnter Lösung untersucht werden. Das Spektrum zeigt in der Gegend von 2000 cm^{-1} keine Frequenz, die einer direkten H-Bindung am As entsprechen würde. Trotz der Verdünnung müßte diese Linie erscheinen, wenn die arse-

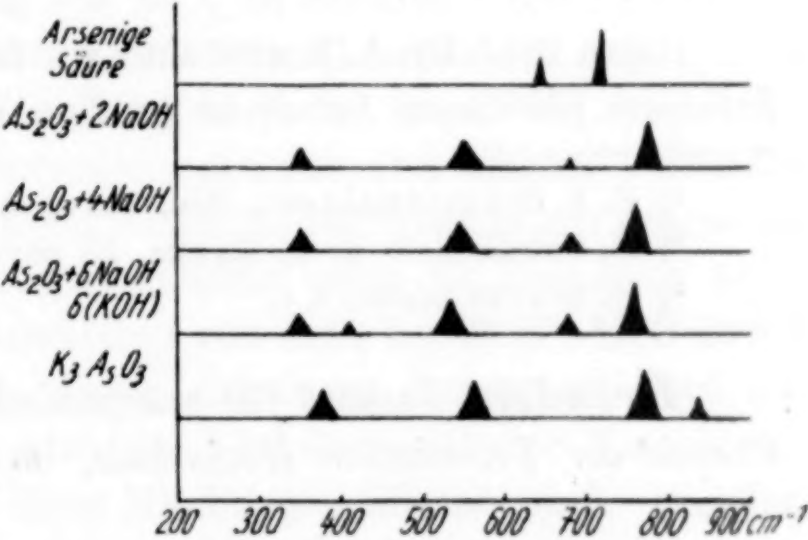


Abb. 2

nige Säure analog der phosphorigen aufgebaut wäre. Die P-H-Frequenz ist nämlich in der phosphorigen Säure am stärksten und in großer Verdünnung noch leicht anregbar.

GOSH und DAS¹⁾ fanden für das Natriumarsenit die Linien 144 und 203 cm^{-1} . Ihr Befund stimmt mit unserem nicht überein. Nun sind die Arsenite sehr schwer anzuregen und zeigen einen ziemlich starken Untergrund. Für brauchbare Spektren war eine Belichtungszeit von mindestens 10 Stunden ohne Filter nötig. Mit Sicherheit und einigermaßen genau meßbar geben wir deshalb nur die (vgl. Tabelle 3, Abb. 2) Frequenzen ν_1, ν_3, ν_5 an. Die anderen in der Tabelle

¹⁾ J. C. GOSH u. S. K. DAS, l. c.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 232.

noch angeführten ($410, 675 \text{ cm}^{-1}$) sind unsicher und schlecht ausmeßbar.

Das Spektrum des Systems $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$ stimmt mit dem des Natrium arsenicosum von Merck überein. Es ändert sich kaum merklich mit steigendem Alkaligehalt. Daraus kann gefolgert werden, daß sich die arsenige Säure als einbasische Säure verhält und daß bei der Neutralisation des As_2O_3 mit 2, 4 und 6 Molen Lauge die Metaarsenite entstehen. Dies steht auch im Einklang mit dem Befund von SCHREINEMAKERS¹⁾, der, gestützt auf seine Untersuchungen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, die Metasäure für das LiAsO_2 annimmt, und dem von CERNATESCU und MAYER²⁾, die aus Leitfähigkeitsmessungen zur gleichen Feststellung kommen. Schließlich wurde das Spektrum des nach STAVENHAGEN³⁾ dargestellten Orthoarsenits aufgenommen. Es stimmt im wesentlichen mit dem des Metaarsenits überein, so daß man annehmen muß, daß in wäßriger Lösung das Orthoarsenit im Gleichgewicht mit der Metaform steht, wobei letztere überwiegt.

Herrn Prof. Dr. A. SIMON sind wir für anregendes und förderndes Interesse bei dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ F. A. SCHREINEMAKERS, Rec. Trav. chim. **39** (1920), 423.

²⁾ R. CERNATESCU u. A. MAYER, Z. phys. Chem. (A) **160** (1932), 305.

³⁾ H. STAVENHAGEN, l. c.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule, im Februar 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1937.

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VIII. (Systeme mit CeO_2)

Von H. v. WARTENBERG und K. ECKHARDT

Mit 6 Abbildungen im Text

Bereits in einigen früheren Arbeiten dieser Reihe ist auf den hohen Schmelzpunkt des CeO_2 hingewiesen, der der Stellung des Ce^{IV} im periodischen System entspricht, wo es zwischen Zr^{IV} und Th^{IV} hineinpaßt und wie deren Oxyde nur in der $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme angeschmolzen werden kann. Es kristallisiert im Fluorittyp mit zwischen ZrO_2 und ThO_2 liegenden Partikelabständen und scheint keine Modifikationsänderung wie ZrO_2 zu erleiden. Ein Nachteil ist seine Reduzierbarkeit zu dem bei 1690° ¹⁾ schmelzenden Ce_2O_3 , auch in oxydierender Atmosphäre. Diese kann bei etwa 30% Reduktion die Farbe bis zum Schwarzwerden vertiefen und scheint wesentlich davon abzuhängen, ob die CeO_2 enthaltenden Mischungen schmelzen oder nicht. Nach den bisherigen Arbeiten setzt die Reduktion unter Graufärbung ein bei den Eutektiken von ZrO_2 bei 2300° , MgO 2200° , BeO 2000° , Al 1800° ²⁾. In dieser Arbeit ist festgestellt, daß alle Mischungen mit ThO_2 erst über der höchsterreichbaren Temperatur von 2600° schmelzen. Alle diese Mischungen blieben weiß. Die Verdampfung des CeO_2 ist sehr gering. Bei der eben beschriebenen bis 2600° erhitzten Mischung mit ThO_2 war keine solche festzustellen (Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung wie Synthese). Sobald dagegen Graufärbung und damit Ce_2O_3 -Bildung bei Schmelzungen eintritt, fängt auch die Verdampfung an, die aber erst über 2000° merklich wird.

Nach dem periodischen System geordnet, sind folgende Systeme untersucht und in der Abb. 3 in Molprozenten dargestellt. Sämtliche Diagramme sind etwas gefälscht dadurch, daß ein Teil des CeO_2 als Ce_2O_3 vorliegt. Da der Reduktionsgrad (festgestellt durch

¹⁾ E. FRIEDRICH u. L. SITTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 293.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 376; **208** (1932), 374; **230** (1937), 269; **207** (1932), 11.

Glühen der Pulver an der Luft und Feststellen der Gewichtszunahme) aber höchstensfalls nur etwa 30% beträgt, ändert sich dadurch die Zusammensetzung nur um etwa 1–2% des nominellen CeO_2 -Gehaltes. Um den Vergleich mit Ce_2O_3 zu erleichtern, sind die Molprozentage für Ce_2O_4 aufgetragen.

$\text{BeO}^1)$

Einfaches Zusammenschmelzen mit Eutektikum bei 80% CeO_2 bei 1960°.

CaO

Die Stäbchen wurden aus CaCO_3 und CeO_2 , reinst von Kahlbaum, gemischt und mit Stärke gepreßt. Die Schmelzperlen waren sehr dicht, außen und innen etwas blau gefärbt.

Das Diagramm zeigt ein einfaches Zusammenschmelzen mit Eutektikum bei 1980°. Mischungen von der Zusammensetzung

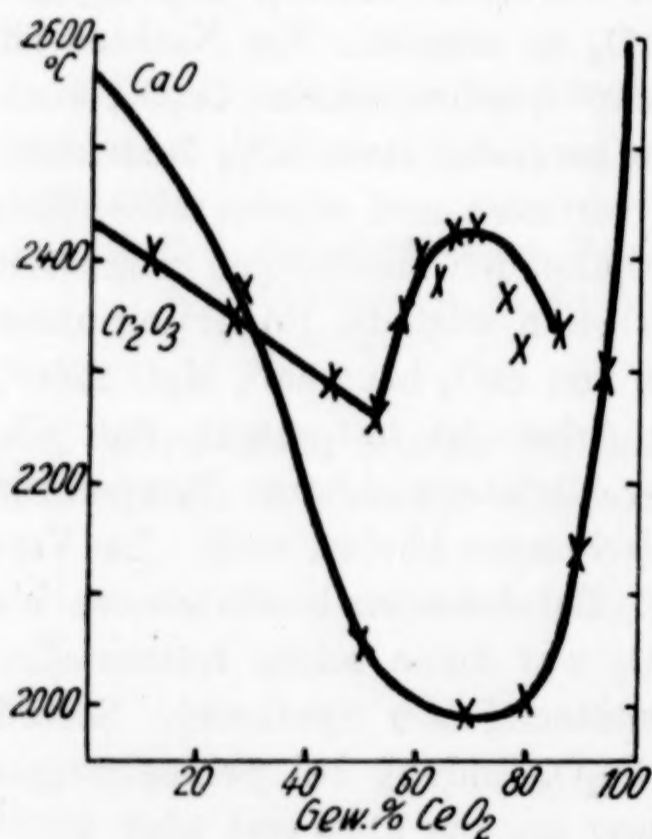


Abb. 1

35% CeO_2 und 65% CaO waren nur durch schnelles Einsenken der Stäbchen in dem überhitzten Ofen zu schmelzen. Wie die Analyse ergab, war hier bei 2350° die Verdampfung von CeO_2 oder Ce_2O_3 recht erheblich, sie betrug nach dem Unterschied von Analyse und Synthese etwa 7%.

Zur Analyse wurden die feinst gepulverten Schmelzperlen erst oxydierend geglüht, dann mit verdünnter HCl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei CaO vollständig in Lösung ging und CeO_2 ungelöst blieb, das abfiltriert und nach dem Glühen

gewogen wurde. Zur Kontrolle wurde von einigen Mischungen auch noch das CaO bestimmt. Schon diese leichte Herauslösung von CaO zeigt, daß es sich lediglich um einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten handelt, womit das Diagramm übereinstimmt.

¹⁾ H. v. WARTENBERG, H. J. REUSCH u. E. SARAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1937), 269.

MgO¹⁾, Al₂O₃²⁾

MgO und Al₂O₃ schmelzen ebenfalls einfach zusammen mit den eutektischen Temperaturen 2250° und 1785°.

TiO₂

Sämtliche Mischungen wurden beim Schmelzen schwarz; es wurde also sowohl das Ti⁺⁺⁺ wie das Ce⁺⁺⁺ reduziert, wenigstens zum wesentlichen Teil. Die Schmelzpunkte sind auffällig niedrig, so daß Verdampfungen nicht berücksichtigt werden brauchten. Eine Analyse würde bei der partiellen Reduktion sehr schwierig sein und wurde unterlassen, da das Diagramm jedenfalls keine Verbindung erkennen läßt. Die im Diagramm angegebene Zusammensetzung bezieht sich nur auf die Synthese der Mischungen; durch die partielle Reduktion

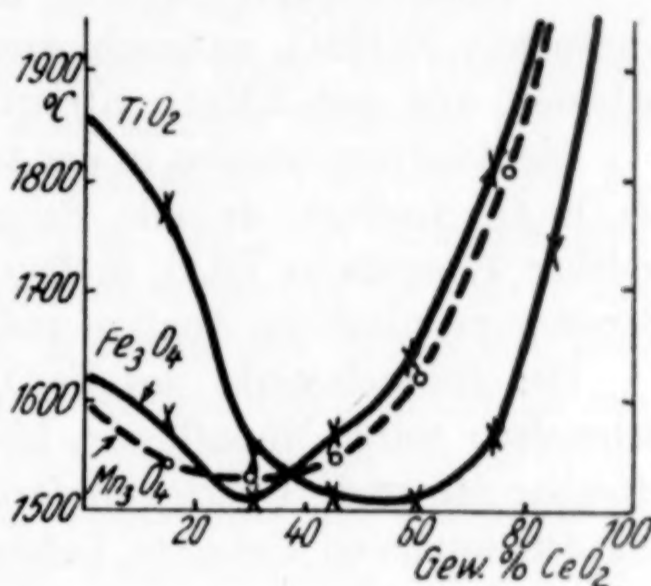


Abb. 2

können Verschiebungen bis zu etwa 7% im Mittel eintreten. Das Diagramm ist aus diesem Grunde auch nicht bei der Zusammenstellung am Schluß des Abschnittes in Molprozenten eingetragen.

ThO₂

Sämtliche untersuchten Mischungen (15, 30, 45 und 60 g-% CeO₂) konnten bei 2500° nicht geschmolzen werden. Die Temperatur wurde daher für wenige Minuten auf die für den ZrO₂-Ofen höchst zulässige Temperatur von 2600° gesteigert und ein Häkchen der vermutlich tiefstschmelzenden Mischung mit 55 Mol-% CeO₂ schnell in den Ofen gebracht, ohne daß weder Erweichung noch Schmelzung eintrat. Die Schmelzpunkte sämtlicher Mischungen dieses Systems müssen demnach über 2600° liegen. Auffallend war, daß im Gegensatz zu anderen Systemen die Häkchen nur wenig gesintert waren und dabei weiß und ziemlich porös blieben. Eine Mischung mit 75% CeO₂ wurde durch Kochen mit salzsaurer KJ-Lösung und Abdestillieren und Titrieren des Jodes analysiert. Der CeO₂-Gehalt erwies

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. E. PROPHET, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 374.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 371.

sich als unverändert. CeO_2 verdampft also in sauerstoffhaltiger Atmosphäre auch bei 2500° noch nicht merklich. Keramisch könnte also für höchste Beanspruchungen das ThO_2 weitgehend durch das etwa 10mal billigere CeO_2 ersetzt werden.

Fe_3O_4

Als Fe_2O_3 diente Fe_2O_3 rot, chemisch rein, von de Haen. Die Perlen waren schwarz-glänzend und ziemlich dicht. Zur Analyse wurde mit NaHSO_4 aufgeschlossen, das Fe^{+++} im Cadmiumreduktor reduziert und mit KMnO_4 titriert.

Die Analysen wurden in der Annahme berechnet, daß alles Eisen als Fe_3O_4 vorliegt, da alle Schmelzpunkte über 1500° lagen, bei welcher Temperatur Fe_2O_3 in Fe_3O_4 und O_2 dissoziiert. Nach dieser Berechnung stimmten Analyse und Synthese bis auf $\pm 0,5\%$ überein.

Der Schmelzpunkt des Fe_3O_4 wurde zu 1625° gefunden. Die Schmelzen waren dünnflüssig, bis auf die mit 75% CeO_2 , bei der offenbar der große Überschuß daran den Schmelzbrei viskos machte. Bei den mittleren Gehalten ließen sich auch gut die Daten der eutektischen Linie entsprechenden Erweichungspunkte feststellen. Es liegt ersichtlich ein einfaches binäres System ohne Mischkristalle und Verbindungen vor (Abb. 2).

Mn_3O_4

Als Ausgangssubstanz diente MnO_2 rein von Kahlbaum, das bei etwa 1100° zu Mn_3O_4 verglüht wurde. Der Schmelzpunkt wurde zu 1590° gefunden. Alle Schmelzen waren schwarzglänzend und schaumig.

Aus den feinst gepulverten Schmelzperlen ließ sich alles Mn mittels heißer konzentrierter HCl und ebenfalls durch heiße wäßrige SO_2 -Lösung schnell herauslösen. Ungelöst blieb rein gelbweiß aussehendes CeO_2 , das verglüht und gewogen wurde. Das Mn folgte aus der Differenz. Die so durchgeführten Analysen waren in Übereinstimmung mit der Synthese.

Schon hieraus ergibt sich ein einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten, wie das Diagramm auch zeigt. Die Erweichungspunkte sind daher nicht als Mischkristallbildung zu deuten (Abb. 2).

Cr_2O_3

Wie schon in früheren Arbeiten betont, wurde der Schmelzpunkt des Cr_2O_3 je nach der Schmelzdauer verschieden hoch gefunden¹⁾.

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. E. PROPHET, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 375.

Es konnte jetzt durch Einhängen von Cr_2O_3 -Stäbchen in den auf 2500° erhitzten Ofen, welcher anscheinend ein zufällig sehr dichtes ZrO_2 -Rohr enthielt, das wenig Verbrennungsgase hindurchließ, der Schmelzpunkt zu $2435^\circ \pm 10^\circ$ bei 12 Versuchen festgestellt werden. Man erhielt schwarze, innen blasige, beim schnellen Herausziehen zerplatzende Perlen, welche im DEBYE-SCHERRER-Diagramm nur die dem α -Korund entsprechenden Cr_2O_3 -Linien zeigten, also kein oder nur wenig Cr_3O_4 enthalten konnten, welches ein Spinellgitter zeigen müßte. Die Verdampfung war außerordentlich stark. Die Mischungen mit CeO_2 zeigten im Gegensatz zu allen anderen Systemen ein ausgesprochenes Maximum, mit zwei eutektischen Punkten (Abb. 1). Das CeO_2 kristallisiert im Fluorittypus, Cr_2O_3 im Korundtypus. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen¹⁾ zeigten unzweideutig für Pulver aus der dem Maximum entsprechenden Mischung ein Gitter mit dem Perowskittypus (CaTiO_3). Die Analyse erfolgte durch Aufschluß mit Soda, Abfiltrieren und Glühen des CeO_2 und Titrieren des zu CrO_4^{--} oxydierten Chroms. Bei der hohen Temperatur der Schmelze ist nach dem bisherigen von vornherein wahrscheinlich, daß das Cer als Ce_2O_3 vorliegt. Die Analyse würde kaum gestatten, die Entscheidung zu treffen, ob eine Verbindung von CeO_2 oder Ce_2O_3 vorliegt. Bei Darstellung in Molprozenten kommt für die höchstschmelzende Verbindung entweder die Formel $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ oder CeCrO_3 heraus oder $(\text{CeO}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, oder $\text{Ce}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die erstere Formel mit Ce^{+++} gibt eine dem Perowskit ähnliche Formel, entspricht also dem festgestellten Gitter. Es wäre eigentlich zu erwarten, daß auch bei Al_2O_3 die entsprechende Verbindung auskristallisiert, was aber nicht der Fall ist, wie schon erwähnt. In der Tat ist aber bei der Untersuchung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ -Systems²⁾ ausdrücklich erwähnt, daß nur eine geringfügige Reduktion von 10–15% festzustellen war. Das Eutektikum von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ liegt abnorm tief bei 1785° , so daß die Reduktion des Ce^{++++} noch nicht weit genug fortgeschritten ist, um die perowskitartige Verbindung CeAlO_3 zu geben.

Die Zusammenstellung (Abb. 3) in Molprozenten (Ce_2O_4 praktisch gleich Ce_2O_3) gibt die überaus einfachen gefundenen Verhältnisse wieder. Nur eine einzige Verbindung existiert: CeCrO_3 , sonst bildet Ce_2O_3 oder CeO_2 keine Verbindungen oder Mischkristalle, was

¹⁾ Herr Dr. LAVES vom Mineralogischen Institut, Göttingen, war so freundlich, die Aufnahmen zu machen und zu deuten.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 371.

es bei der hohen Temperaturlage der eutektischen Punkte auch in dieser Hinsicht sehr geeignet als keramisches Material erscheinen läßt.

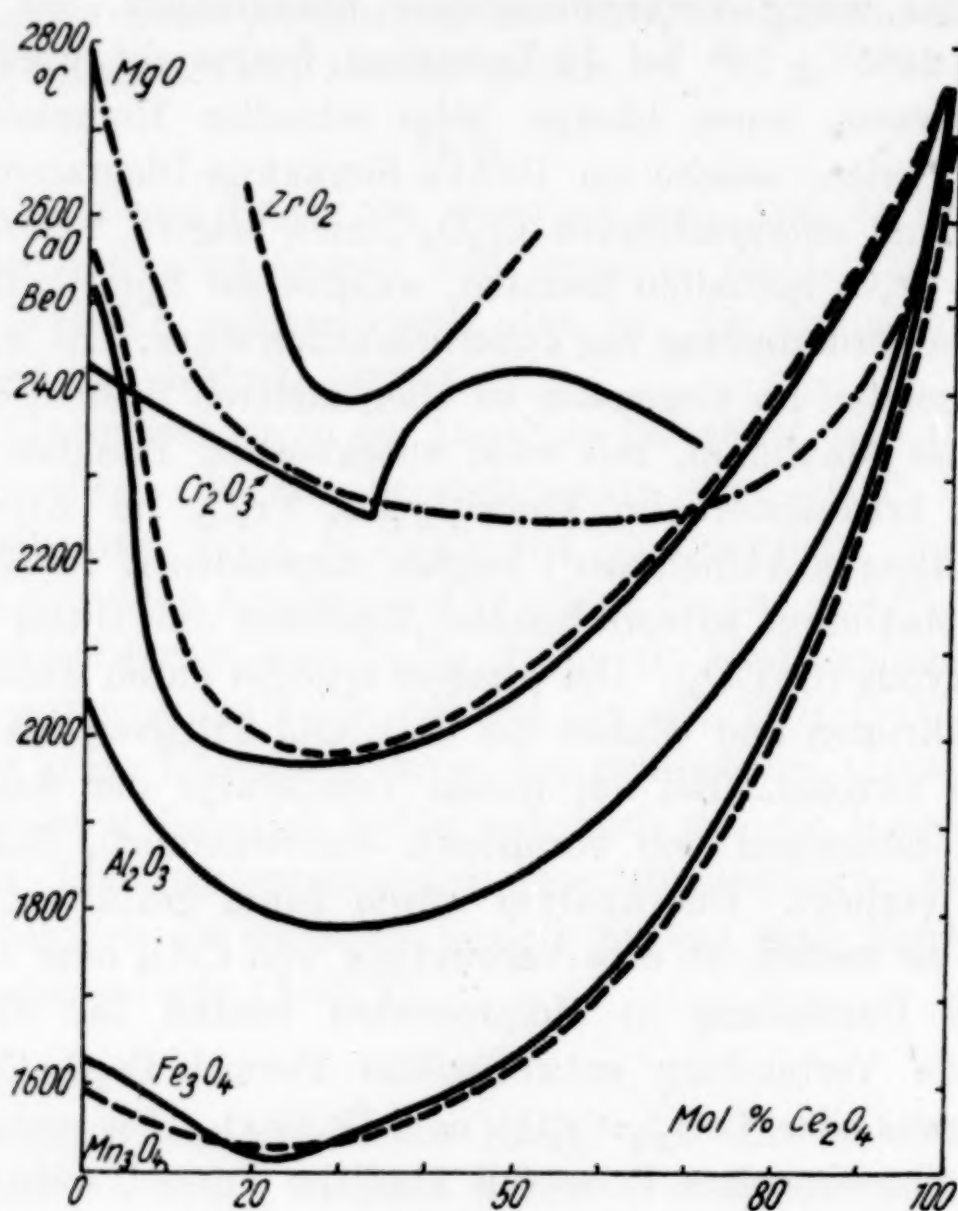


Abb. 3

Im Anschluß sollen noch einige Systeme besprochen werden, die zur Ausfüllung von Lücken früherer Arbeiten dienen.

$\text{ThO}_2/\text{TiO}_2$

Die Schmelzperlen der Mischungen bis zu 75 G-% ThO_2 waren sehr hart, glänzend und meist gelblichbraun gefärbt, innen etwas blau. Beim oxydierenden Glühen der gepulverten Schmelzperlen an der Luft war keine Gewichtszunahme festzustellen. Der Dissoziationsgrad des TiO_2 unter 1800° ist demnach gering. Der Schmelzpunkt des reinen, SiO_2 -freien TiO_2 wurde in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten zu 1855° ermittelt, die Schmelzperlen waren intensiv blau gefärbt. Mischungen der Zusammensetzung 90 G-% ThO_2 und 10% TiO_2 waren nicht mehr einwandfrei zu schmelzen, eine Folge der starken Verdampfung von TiO_2 . Die Schmelzstäbchen

zeigten nach dem Einführen in den Ofen keine Schmelzkugeln, sondern nur eine etwa 1 cm lange birnenförmige Verdickung. Der Schmelzpunkt dieser Mischung konnte daher nur ungefähr ermittelt werden.

Das Schmelzpunktsdiagramm zeigt ein einfaches Zusammenschmelzen mit Eutektikum bei 1625° (Abb. 4).

MgO/La₂O₃

Die zusammengewogenen Mischungen der Oxyde ließen sich zwar gut mit Stärke formen, wegen der starken Basizität des La₂O₃ zerfielen sie jedoch während 12-stündigem Liegen an der Luft. Versuche, die Schmelzstäbchen direkt an

ZrO₂-Haltestäbe anzukitten und zu schmelzen, scheiterten daran, daß sie an der Kittstelle beim Erhitzen platzten. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurden schließlich die Schmelzstäbchen, auf MgO-Platten liegend, durch Bestreichen mit einer Knallgasflamme gesintert und oberflächlich geschmolzen. Sie hielten dann mehrere Tage, ohne zu zerfallen, an der Luft und ließen sich mit ZrO₂-Stärkekleister gut an ZrO₂-Haltestäbe ankitten; die Schmelzperlen waren gelb bis hellbraun, die meisten unten glockenförmig erweitert, was vielleicht auf stürmische Verdampfung von MgO zurückzuführen ist.

Das Schmelzdiagramm (Abb. 5) zeigt ein flaches Maximum bei 2030° und der Zusammensetzung MgO·La₂O₃, was einem Spinell entspricht. Bei etwa 80 Mol-% MgO schmilzt die Mischung scharf eutektisch. Erweichungspunkte konnten nicht beobachtet werden.

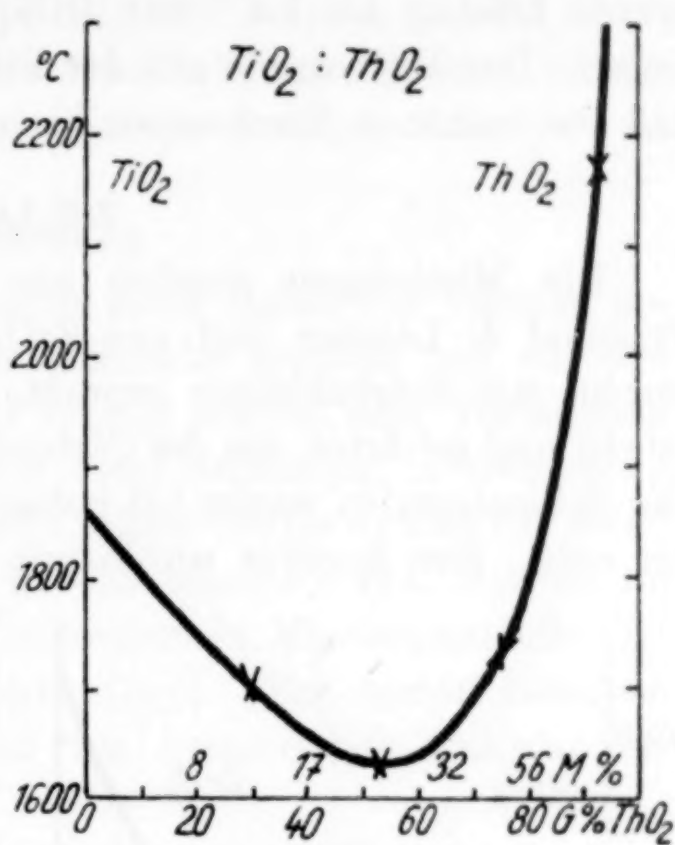


Abb. 4

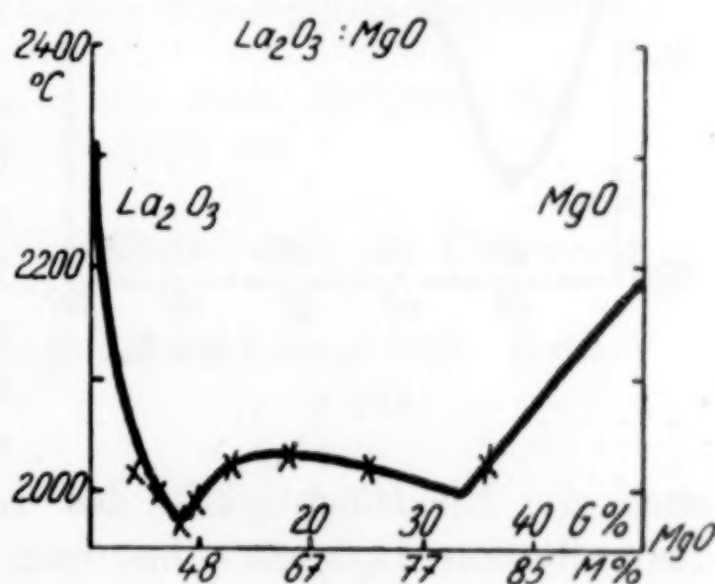


Abb. 5

Zur Analyse wurden die feinst gepulverten Perlen in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit NH_4Cl versetzt und aus der schwach sauren Lösung des La^{+++} mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ gefällt und als Oxyd gewogen. Das MgO wurde aus der Differenz bestimmt. Es zeigte sich, daß bei manchen Mischungen bis zu 5% MgO verdampft waren.

$\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$

Die Mischungen wurden aus einem „reinst“ Präparat von Fraenkel & Landau und aus ZrO_2 von Kahlbaum zusammen gewogen, mit Stärkekleister gepreßt, in dünnflüssigen Bakelitlack getaucht und gehärtet, um die Carbonisierung des La_2O_3 zu verhindern. Die Schmelzperlen waren bei hohem La_2O_3 -Gehalt braun, sonst gelb bis weiß. Zur Analyse wurde mit NaHSO_4 aufgeschlossen, das La

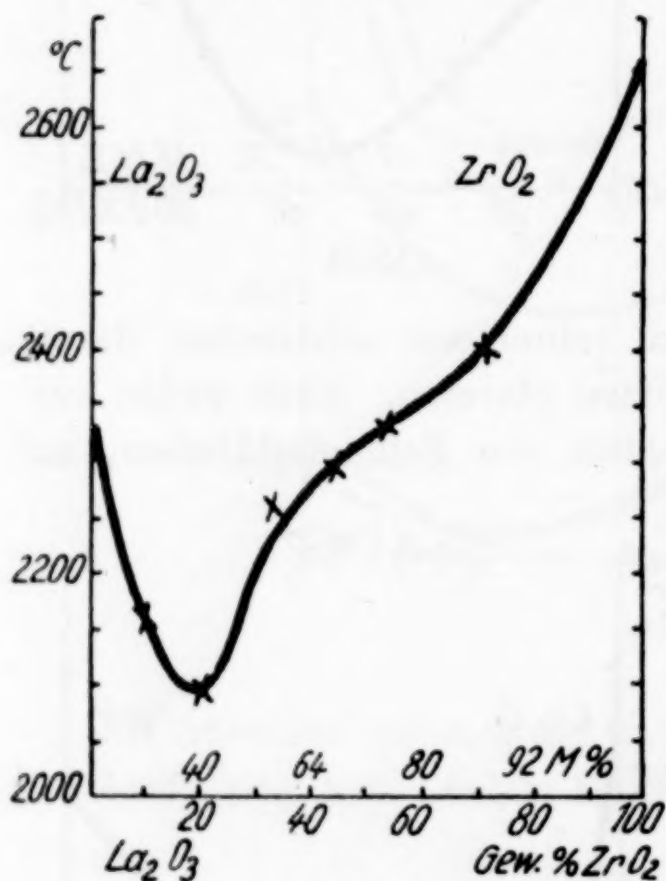


Abb. 6

mit überschüssiger Oxalsäure gefällt, wobei das Zr in Lösung bleibt. Die Synthesen stimmen mit den Analysenprozenten überein. Es verdampfte also kein La_2O_3 , auch bis 2400° nicht, weshalb auch die Perlen einen hohen Glanz besaßen. Im Gegensatz zu dem ganz einfach verlaufenden binären System Al_2O_3 - ZrO_2 zeigt die Kurve eine kleine Ausbuchtung auf der sauren Seite, wobei noch besonders bemerkt werden muß, daß der entscheidende Punkt bei 2270° ausdrücklich zweimal untersucht wurde. Es sieht also so aus, als ob eine saure Verbindung aufträte, wofür

auch die Nichtflüchtigkeit des La_2O_3 in diesem Falle spricht. Beim System Al_2O_3 - SiO_2 hat man bekanntlich auf der basischen Seite die Verbindung Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$, während hier gerade umgekehrt ein Überschuß von ZrO_2 vorhanden ist. Die Untersuchung von Debyediagrammen ergab aber kein Auftreten neuer Linien, wohl aber eine Änderung des Kristallsystems. Bis 20% ZrO_2 ist nur das Fluoritgitter vorhanden, mit steigender ZrO_2 -Gehalt wandelt es sich erst in ein tetragonales um, mit wenig vom kubischen System abweichenden Achsenverhältnissen, das als schwach defor-

miertes Fluoritgitter aufzufassen ist; und von 55% an liegt ein rein tetragonales vor. Das ZrO_2 ist nach RUFF und EBERT¹⁾ über 1000° tetragonal stabil; das La_2O_3 ist unterhalb 450° kubisch stabil²⁾, oberhalb 650° hexagonal. Ob eine Mischkristallbildung oder eine Durchdringung zweier Gitter unter Deformation vorliegt, läßt sich so nicht klären.

Zusammenfassung

Es wurden die Schmelzdiagramme einer Reihe von Oxyden gemischt mit CeO_2 untersucht. Alle Gemische ergaben nur ein einfaches Zusammenschmelzen bis auf Cr_2O_3 , welches eine Verbindung CeCrO_3 zeigte. Das CeO_2 wurde nur beim Schmelzen in Gemischen mehr oder weniger zu Ce_2O_3 reduziert, allein erwies es sich bis 2600° beständig und unschmelzbar. Es ist das einzige Oxyd, welches im Verein mit ThO_2 erst über 2600° schmelzende Mischungen gibt, ist also mit das feuerfesteste bekannte Oxyd. Bei seiner relativen Billigkeit empfiehlt es sich daher als keramisches Material für extreme Beanspruchung.

Der Schmelzpunkt von Cr_2O_3 wurden zu 2435° gemessen. Es wurden noch die Diagramme von $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und $\text{ThO}_2/\text{TiO}_2$ untersucht.

Bei unseren Untersuchungen standen uns dankenswerterweise Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung.

¹⁾ O. RUFF u. F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 19.

²⁾ K. LÖHBERG, Z. phys. Chem. B. 28 (1935), 402.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1937.

Über die Veresterung der Kobaltcyanwasserstoffsäure mit Diazomethan

Von JULIUS MEYER und OTTO RAMPOLDT

Durch die Einwirkung von Methyljodid auf Silberkobaltcyanid erhielten BOLSER und RICHARDSON¹⁾ im Jahre 1913 saure Methyl-ester der Kobaltcyanwasserstoffsäure, während HARTLEY²⁾ im Jahre 1916 und HÖLZL und Mitarbeiter³⁾ im Jahre 1929 nach demselben Verfahren den neutralen Trimethylester $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{CN})_6$ darstellen konnten. Entsprechend den verschiedenen isomeren Formen des Tetramethylesters der Ferrocyanwasserstoffsäure konnte HARTLEY auch hier zwei isomere Trimethylester darstellen, die sämtlich isonitrilhaltig waren. Die Ausbeuten nach diesen Verfahren sind sehr mäßig, da HARTLEY aus 50 g $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ nur 6 g Ester erhielt. Ein erheblicher Teil der gesuchten Verbindung scheint durch die hohe Temperatur bei der Veresterung in andere Verbindungen und Zersetzungsprodukte übergegangen zu sein.

Wir haben daher auch hier die milde Veresterung mit Diazomethan versucht⁴⁾. Indessen ergaben sich gegenüber der Anwendung dieses Methylierungsmittels bei der Ferrocyanwasserstoffsäure einige Schwierigkeiten, die 1. durch die große Hygroskopizität der freien Kobaltcyanwasserstoffsäure, 2. durch ihre starke Dissoziation und 3. durch die leicht eintretende Reduktion des 3-wertigen Kobalts zur 2-wertigen Form bedingt werden.

1. Die Kobaltcyanwasserstoffsäure läßt sich im Gegensatz zur Ferrocyanwasserstoffsäure nur unter größten Schwierigkeiten rein darstellen und zur Umsetzung bringen. Sie wird am besten in Form ihrer Alkoxoniumsalze hergestellt und gereinigt. Diese Verbindungen sind nach HÖLZL beständig und nicht hygroskopisch, weshalb sie an Stelle der freien Säure sich gut zum Abwägen eignen. Die freie Säure läßt sich aus ihren Alkoxoniumsalzen durch Erwärmen im Vakuum,

¹⁾ C. E. BOLSER u. L. B. RICHARDSON, Journ. Am. chem. Soc. **35** (1913), 377.

²⁾ E. G. J. HARTLEY, Journ. chem. Soc. London **105** (1916), 521.

³⁾ F. HÖLZL u. Mitarbeiter, Wien. Monatsh. **52** (1929), 73; **53/54** (1929), 237.

⁴⁾ JUL. MEYER, HANS DOMANN u. W. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 336.

wobei die Alkoholmoleküle stufenweise abgegeben werden, als weißes, grobkörniges und sehr hygroskopisches Pulver darstellen. Will man die so gewonnene freie Kobaltcyanwasserstoffsäure in ätherischer Suspension mit Diazomethan umsetzen, so muß man sie, um die unter 2. erwähnte Nebenreaktion zu vermeiden, sehr fein pulvern. Hierbei bereitet die starke Hygroskopizität der Substanz außerordentliche Schwierigkeiten. Selbst beim Verreiben unter absoluten Äthyläther nimmt die Säure etwas Feuchtigkeit auf und wird klebrig und schmierig. Auch wenn durch sehr rasches Arbeiten ein Zusammenballen der Substanz vermieden werden konnte, so hatte die Säure doch stets soviel Wasser angezogen, daß sie zum Teil in dissoziierter Form vorlag und daß die unter 2. besprochene Nebenreaktion eintrat. So bewirkt die überaus große Hygroskopizität der Kobaltcyanwasserstoffsäure, daß das Diazomethan selbst in absolut trockener ätherischer Suspension zwei Nebenreaktionen eingeht, durch welche die Reindarstellung des Esters sehr erschwert wird.

2. Infolge des kaum vermeidbaren Feuchtigkeitsgehaltes der ätherischen Suspensionen der Kobaltcyanwasserstoffsäure und der dadurch bewirkten Bildung von H-Ionen, von Hydroniumionen H_3O^+ und von Methoxoniumionen CH_3OH_2^+ bilden sich bei der Umsetzung dieser aziden Ionen mit Diazomethan Methylalkohol, Methyläther und Kohlenwasserstoffe, so daß ein erheblicher Mehrverbrauch von Diazomethan eintritt. Unsere Versuche zeigten auch in der Tat, daß beim Arbeiten in ätherischer Suspension selbst bei feinpulverigen Präparaten, die also noch nicht viel Wasser aufgenommen haben können, doch immer ein sehr großer Überschuß von Diazomethan angewendet werden muß, um die Veresterung auch nur einigermaßen vollständig zu machen. Eine quantitative Veresterung ließ sich wegen der unter 3. erwähnten Nebenreaktion nicht erreichen.

Um die Anwesenheit von Wasser völlig auszuschließen, haben wir daher das völlig wasserfreie Methoxoniumsalz der Kobaltcyanwasserstoffsäure in absolut trockener methylalkoholischer Lösung mit Diazomethan umgesetzt. Um eine Ausfällung der gelösten Kobaltcyanwasserstoffsäure durch Zusatz von Äthyläther zu vermeiden, haben wir das Diazomethan nicht wie üblich in ätherischer Lösung angewendet, sondern haben es versuchsweise fast ätherfrei durch einen Stickstoffstrom in die methylalkoholische Lösung gebracht.

3. Gibt man zu einer absolut trockenen ätherischen oder methylalkoholischen Lösung des Trimethylesters der Kobaltcyanwasserstoffsäure eine ätherische Diazomethanlösung, so findet wider

Erwarten eine lebhafte Umsetzung statt. Das Gemisch entwickelt lebhaft Stickstoff und riecht kräftig nach Isonitril, während sich ein rötlicher, pulveriger und unlöslicher Stoff ausscheidet. Dieses Produkt ist außerordentlich beständig gegen chemische Agentien, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, in Wasser, in verdünnten und mäßig konzentrierten Säuren. Mit Alkalien entwickelt sich Isonitril und es scheidet sich Kobaltohydroxyd ab. Die wäßrige Suspension des Stoffes gibt mit Schwefelammonium sofort eine Fällung von Kobaltosulfid. Es liegt also eine Kobaltverbindung vor, die aus der Kobalticyanwasserstoffsäure durch Reduktion mittels Diazomethan entstanden ist. Diese Nebenreaktion macht es unmöglich, den Methylester der Kobalticyanwasserstoffsäure durch Umsetzen der ätherischen Suspension mit Diazomethan rein herzustellen. Das so durch Reduktion entstandene Kobaltsalz setzt sich dann mit noch vorhandener Kobalticyanwasserstoffsäure und mit ihren teilweise methylierten Estern zu rosagefärbten unlöslichen Produkten um, die als die Kobaltsalze der Kobalticyanwasserstoffsäure $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bereits bekannt sind.

Arbeitet man nun statt mit einer ätherischen Suspension mit einer absolut trockenen methylalkoholischen Lösung, so sind die geschilderten Schwierigkeiten keineswegs völlig beseitigt, da infolge des Ätherzusatzes ein Teil der Kobalticyanwasserstoffsäure und der gebildeten Ester in Form ihrer Oxoniumverbindungen ausgefällt wird und dann die geschilderten Nebenreaktionen eintreten. Bei der Veresterung der Kobalticyanwasserstoffsäure in methylalkoholischer Lösung gibt man daher unter Berücksichtigung dieser Umstände ätherische Diazomethanlösung am besten so lange hinzu, bis das Auftreten eines rötlichen Niederschlages oder einer rötlichen Färbung des schon bereits abgeschiedenen Esters den Beginn der Reduktion von Kobalti- zu Kobaltsalz anzeigt.

Unsere Versuche, an Stelle der ätherischen Diazomethanlösung einen fast ätherfreien Stickstoffstrom, der mit gasförmigem Diazomethan beladen war, anzuwenden, stieß dadurch auf Schwierigkeiten, daß sich an der Mündung des Gaseinleitungsrohres feste rötliche Massen absetzten, die aus den geschilderten Kobalto-Kobalti-Produkten bestanden und regelmäßig zu Verstopfungen Veranlassung gaben. Berücksichtigt man die geschilderten Schwierigkeiten, so gelingt die Veresterung der Kobalticyanwasserstoffsäure in absolut trockener methylalkoholischer Lösung durch ätherisches Diazomethan in einer Ausbeute, die, auf die angewandte Menge Säure berechnet, durchaus befriedigt. Während HARTLEY aus 50 g kobalticyanwasserstoffsäurem Silber gegen 6 g reinen Ester erhielt, was

einer Ausbeute von 12% entspricht, konnten wir aus 5 g kobaltcyanwasserstoffsäurem Methoxonium gegen 2 g Trimethylester gewinnen, so daß die Ausbeute gegen 40% beträgt.

Im Gegensatz zu dem HARTLEY'schen Verfahren, bei dem sich die beiden isomeren α - und β -Formen des Trimethylesters der Kobaltcyanwasserstoffsäure in ungefähr gleichen Mengen bildeten, erhielten wir durch unsere milde Veresterung mittels Diazomethan fast nur die in Propylalkohol lösliche β -Form. Aus dem wäßrigen Auszug des im Propylalkohol unlöslichen Rückstandes scheiden sich keine Kristalle mehr ab. Dieser Rückstand besteht nur aus rötlichen Zersetzungsprodukten.

Nach den vergeblichen Versuchen, durch Verwendung der ätherischen Suspension der Kobaltcyanwasserstoffsäure zu einem reinen Produkte zu kommen, wurde das Methoxoniumsalz der Säure in absolut trockener methylalkoholischer Lösung folgendermaßen verestert: 5 g kobaltcyanwasserstoffsäures Methoxonium wurden in 200 cm³ absoluten Methylalkohol gelöst. Zu dieser durch Eiskochsalz gekühlten Lösung wurde eine ebenfalls gekühlte ätherische Diazomethanlösung so lange in kleinen Anteilen zugegeben, bis sich ein rötlicher Niederschlag zu bilden begann. Dann wurden Methylalkohol und Äther im Vakuum bei 20° abgedampft. Der schwach rötliche, feinkristallinische Rückstand wurde bei 30° mit Propylalkohol ausgezogen bis nichts mehr in Lösung ging; dabei blieb ein rötliches amorphes Pulver zurück. Die propylalkoholischen Auszüge wurden im Vakuum bei 30° eingeeengt, wobei sich der β -Trimethylester der Kobaltcyanwasserstoffsäure rein in kleinen Kristallen ausschied. Dieser Ester läßt sich aus gut getrocknetem Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol unzersetzt umkristallisieren. Bei einem Versuche, ihn aus warmem Wasser umzukristallisieren, zersetzte er sich jedoch, indem starker Isonitrilgeruch auftrat und sich ein rötliches Pulver ausschied.

Der von Dr. K. HOEHNE nach unserem mikroanalytischen Verfahren¹⁾ bestimmte Kobaltgehalt betrug 22,53 und 22,44% Co, während sich für den Trimethylester $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CNCH}_3)_3]$ der Wert 22,64% Co berechnet.

Die sonstigen Eigenschaften unserer Verbindung stimmen mit denen des von HARTLEY beschriebenen β -Esters überein.

Der im Propylalkohol unlösliche Rückstand des rohen Methylierungsproduktes gab bei der Extraktion mit Wasser nicht die α -Form. Der mehrmals mit Wasser und Methylalkohol gewaschene Rückstand besaß einen Kobaltgehalt, der zwischen 29,12 und

¹⁾ JUL. MEYER u. K. HOEHNE, Mikrochemie 16 (1934), 187.

32,95% Co schwankte. Für das Kobaltosalz des sauren Dimethylesters $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{CNCH}_3)_2]_2$ berechnen sich 32,16% Co. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in dem Rückstand ein derartiges Produkt vorliegt. Mit Laugen zersetzen sich diese Produkte sofort, indem sie sich zuerst, vielleicht unter Bildung von basischen Kobaltosalzen blau, dann unter Abscheidung von Kobaltohydroxyd rosa färben. Dabei wurde stets ein starker Geruch nach Isonitril beobachtet. Mit Ammoniumsulfid färbten sich diese Rückstände sofort schwarz, was ebenfalls auf die Anwesenheit von zweiwertigem Kobalt hindeutet. Diese Produkte geben auch im festen Zustande dauernd Isonitril ab.

Um die methylalkoholische Lösung des Methoxoniumsalzes der Kobalticyanwasserstoffsäure auch in Abwesenheit von Methyläther methylieren zu können, haben wir das Diazomethan in folgender Weise durch einen Stickstoffstrom eingeleitet. Ein 1 Liter-Schliffkolben wird unter Kühlung auf -15° mit 90 cm^3 50%iger Kalilauge, 300 cm^3 Äther und 30 g Nitrosomethylharnstoff beschickt und dann auf einem Wasserbade auf 45° erwärmt. Nun wird über eine mit Wasser beschickte Waschflasche, die als Blasenähler dient, aus einer Bombe Stickstoff eingeleitet. Das Gemenge von Diazomethan, Äther, Wasserdampf und Stickstoff passiert einen aufgesetzten Schlangenhückflußkühler, in dem der Äther und das Wasser kondensiert werden. Das Gemisch von Diazomethan und Stickstoff wird dann durch einen absteigenden Liebigkühler in die Lösung des Methoxoniumsalzes in gekühltem Methylalkohol eingeleitet. Während sich dieses Verfahren bei der Methylierung der Ferrocyanwasserstoffsäure befriedigend bewährte¹⁾, traten hier bei der Kobalticyanwasserstoffsäure dadurch Schwierigkeiten auf, daß sich am Einleitungsrohr ein roter Beschlag bildete, an dem sich das Diazomethan dauernd unter Bildung organischer Produkte zersetzte, ehe es überhaupt in die Lösung eintrat und dort reagierte.

Zusammenfassung

Die Methylierung der Kobalticyanwasserstoffsäure durch Diazomethan läßt sich wegen der Hygroskopizität des Ätherates nur in methylalkoholischer Lösung durchführen, ergibt dann bis zu 40% Ausbeute an Trimethylester und zwar ausschließlich der β -Form. Es scheint sich außerdem noch ein unvollständig methylierter saurer Ester zu bilden, der aber mit 2-wertigem Kobalt ein rötliches, unlösliches Kobaltosalz bildet.

¹⁾ JUL. MEYER, H. DOMANN u. W. MÜLLER, l. c., 230 (1937), 342.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

* Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1937.

Die Kristallstruktur der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$, Rb_2SbBr_6 und Rb_2SbCl_6

Von K. A. JENSEN

Diese Untersuchung wurde vorgenommen um zu entscheiden, ob die Antimonverbindungen vom Typus Me_2SbX_6 ($\text{X} = \text{Br}$ oder Cl), die in ihrer Zusammensetzung den Chloroplatinaten entsprechen und angeblich mit diesen isomorph sind¹⁾, wirklich sich von vierwertigem Antimon ableiten oder ob sie verschiedenartige (drei- und fünfwertige) Antimonatome enthalten.

Die Verbindungen wurden als fast schwarze, kleine Oktaeder erhalten, die sich unter dem Polarisationsmikroskop als isotrop erwiesen, und ihre Debyediagramme konnten kubisch indiziert werden. Durch eine genaue Berücksichtigung der Auslöschungen und der Intensitäten der Interferenzen konnte mit großer Sicherheit festgestellt werden, daß die Atomanordnung tatsächlich dieselbe wie in den Chloroplatinaten ist, und daß die Antimonatome gleichwertig sind. Hiernach wäre man geneigt, die Antimonatome als vierwertig anzusehen. Wenn dies der Fall ist, wäre jedoch zu erwarten, daß die Verbindungen paramagnetisch seien, da die Antimonatome dann je ein ungepaartes Elektron enthalten. ELLIOT²⁾ teilt jedoch kürzlich mit, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ diamagnetisch ist. Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Amanuensis Dr. O. FRIVOLD³⁾ wurde dieses Ergebnis nachgeprüft und außerdem auch der Magnetismus von Rb_2SbBr_6 bestimmt. In beiden Fällen wurde Diamagnetismus gefunden. Um diese kristallographischen und magnetischen Ergebnisse zu vereinbaren gibt es, soweit ersichtlich, nur zwei Möglichkeiten: entweder enthalten die Verbindungen vierwertiges Antimon und es wird das Spinnmoment der ungepaarten Elektronen in irgendeiner

¹⁾ R. F. WEINLAND u. H. SCHMID, Ber. 38 (1905), 1081.

²⁾ N. ELLIOT, Journ. chem. Physics 2 (1934), 298.

³⁾ Herrn Dr. FRIVOLD und Herrn stud. real. LUNDE, der die magnetische Messung ausführte, sei hier bestens gedankt.

Weise kompensiert, oder die Antimonatome oszillieren zwischen dem drei- und dem fünfwertigen Zustand. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist noch nicht möglich. Die erste Möglichkeit scheint wenig wahrscheinlich, da wir kein Beispiel einer bei gewöhnlicher Temperatur diamagnetischen Verbindung mit einem ungepaarten Elektron kennen; ob aber die zweite, formale Möglichkeit auch eine physikalische Möglichkeit darstellt, läßt sich zur Zeit nicht sagen. K. A. HOFMANN nahm vor längerer Zeit an, daß die intensive Farbe von Verbindungen, die verschiedenwertige Atome desselben Grundstoffes enthalten, mit einer derartigen Oszillation zwischen zwei verschiedenen Oxydationsstufen zusammenhinge¹⁾. Diese Hypothese wurde aber anscheinend durch einige Versuche von ZINTL und RAUCH²⁾ widerlegt; sie scheint jedoch nach den hier gewonnenen Ergebnissen wieder wert, berücksichtigt zu werden.

Experimentelles

1. Darstellung der Verbindungen

Die Verbindungen wurden nach den Angaben von WEINLAND und FEIGE³⁾, WEINLAND und SCHMID⁴⁾ und EPHRAIM und WEINBERG⁵⁾ dargestellt. Die Kristalle wurden auf einem Glasfilter abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure gewaschen und über H_2SO_4 und NaOH getrocknet. Es wurden Debyediagramme von vier Präparaten des Rb_2SbCl_6 , von drei Präparaten des Rb_2SbBr_6 und von zwei Präparaten des $(NH_4)_2SbBr_6$ aufgenommen. Das $(NH_4)_2SbBr_6$ wurde ferner nach den Angaben von EPHRAIM und WEINBERG gereinigt, nämlich entweder durch Umkristallisation aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure oder durch Lösen in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Fällung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure. Die Debyediagramme der auf diese Weise gereinigten Verbindung erwiesen sich mit den Diagrammen der nicht umkristallisierten Verbindung identisch. Es wurde eine Halogenbestimmung in je einem Präparat der drei Verbindungen vorgenommen:

¹⁾ K. A. HOFMANN u. F. RESENSCHECK, Lieb. Ann. **342** (1905), 373; K. A. HOFMANN u. K. HÖSCHELE, Ber. **48** (1915), 24.

²⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Ber. **57** (1924), 1739.

³⁾ R. F. WEINLAND u. C. FEIGE, Ber. **36** (1903), 259.

⁴⁾ R. F. WEINLAND u. H. SCHMID, Ber. **38** (1905), 1083.

⁵⁾ F. EPHRAIM u. S. WEINBERG, Ber. **42** (1909), 4450.

Rb ₂ SbCl ₆		Rb ₂ SbBr ₆		(NH ₄) ₂ SbBr ₆	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
41,73	42,08% Cl	61,72	62,09% Br	74,15	75,23% Br

Alle Präparate wurden unter dem Polarisationsmikroskop auf Abwesenheit von nichtisotropen Bestandteilen untersucht. Letzteres ist ein besseres Reinheitskriterium als eine Analyse, da die Verbindungen ohne Änderung der Zusammensetzung zu Me₃SbX₆^{III} und MeSbX₆^V (welche nicht kubisch sind) disproportionieren können.

2. Bestimmung der Elementarzelle

Die Debyediagramme wurden mit CuK- (λ = 1,539 Å) oder FeK-Strahlung (λ = 1,934 Å) aufgenommen (50 kV, 10 mAmp., Kamera-durchmesser 6,5 cm, Belichtungszeit 2½—3 Stunden). Zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit waren die Präparate in Borlithiumglas-kapillaren eingeschmolzen. Die Kamera wurde durch Aufnahmen von Diagrammen von NaCl kalibriert (wenn die Präparate wie gewöhnlich mit NaCl gemischt wurden, waren die Interferenzen so schwach, daß nur wenige ausgemessen werden konnten). Die Daten zur Bestimmung der Kanten der Elementarzellen sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt.

Unter der Annahme, daß die Elementarzellen 4 Moleküle enthalten, berechnen sich die Dichten zu 3,485, 4,259 und 3,201. Experi-

Tabelle 1
(NH₄)₂SbBr₆, CuK-Strahlung

h k l	θ	a	h k l	θ	a
111	7° 10'	10,68	531	25° 17'	10,66
200	8° 18'	10,66	442, 600	25° 38'	10,67
222β	13° 2'	10,68	622	28° 26'	10,72
311	13° 49'	10,69	444	29° 50'	10,72
222	14° 24'	10,72	551, 711	30° 57'	10,69
400β	15° 6'	10,67	553, 731	33° 29'	10,71
400	16° 44'	10,69	800	35° 14'	10,67
331	18° 20'	10,66	820, 644	36° 30'	10,67
420	18° 46'	10,70	662	38° 49'	10,70
440β	21° 33'	10,69	840	40° 4'	10,69
511, 333	21° 59'	10,69	753	41° 3'	10,68
440	23° 58'	10,72	844	44° 44'	10,71

Mittel: a = 10,69 ± 0,02 Å

Die Ausmessung von drei anderen Aufnahmen mit CuK-Strahlung ergab denselben Wert

Tabelle 2

Rb₂SbCl₆, CuK-Strahlung

<i>h k l</i>	ϑ	<i>a</i>	<i>h k l</i>	ϑ	<i>a</i>
111	7° 33'	10,14	440 β	22° 42'	10,19
220 β	11° 10'	10,15	511, 333	23° 6'	10,19
220	12° 23'	10,15	440	25° 17'	10,19
311 β	13° 6'	10,17	531	26° 35'	10,17
222 β	13° 42'	10,17	620	28° 30'	10,20
311	14° 33'	10,16	622	30° 5'	10,18
222	15° 13'	10,16	444	31° 36'	10,17
400 β	15° 51'	10,18	551, 711	32° 42'	10,17
400	17° 36'	10,18	642	34° 26'	10,18
331	19° 14'	10,18	553, 731	35° 30'	10,18
422	21° 48'	10,15	840	42° 33'	10,18

Mittel: $a = 10,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Die Ausmessung von 5 Aufnahmen mit FeK-Strahlung
ergab im Mittel $10,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabelle 3

Rb₂SbBr₆, CuK-Strahlung

<i>h k l</i>	ϑ	<i>a</i>	<i>h k l</i>	ϑ	<i>a</i>
111	7° 12'	10,63	440 β	21° 42'	10,63
200	8° 20'	10,62	511, 333	22° 0'	10,67
220	11° 47'	10,66	440	24° 2'	10,69
222 β	13° 2'	10,68	531	25° 17'	10,66
311	13° 53'	10,64	620	27° 8'	10,67
222	14° 27'	10,68	622	28° 30'	10,69
400 β	15° 6'	10,67	444	29° 54'	10,69
400	16° 48'	10,65	551, 711	30° 57'	10,69
331	18° 18'	10,68	662	38° 54'	10,69
420	18° 48'	10,68	840	40° 11'	10,67
422	20° 47'	10,63	844	44° 52'	10,69

Mittel: $a = 10,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Die Ausmessung von zwei anderen Aufnahmen mit CuK-Strahlung ergab denselben Wert. Die Ausmessung von zwei Aufnahmen mit FeK-Strahlung ergab den Wert $10,69 \text{ \AA}$

mentell wurden übereinstimmend hiermit die Werte 3,47, 4,25 und 3,20 gefunden (das Pyknometer wurde mit CCl₄ gefüllt; die meisten anderen organischen Flüssigkeiten, sowie Wasser, wirken zersetzend auf die Verbindungen). Es wurden keine Interferenzen gefunden, die eine größere Elementarzelle verlangen, auch nicht auf Filmen, die besonders lange (7 Stunden) belichtet waren (die Filme wurden in diesen Fällen mit Aluminiumfolie gedeckt).

3. Bestimmung der Raumgruppe

Daß entweder nur gerade oder nur ungerade Indizes vorkommen beweist, daß das Raumgitter flächenzentriert ist und beschränkt die Möglichkeiten der Atomanordnung auf die Raumgruppen T^2 , T_h^3 , T_h^4 , T_d^2 , T_d^5 , O^3 , O^4 , O_h^5 , O_h^6 , O_h^7 und O_h^8 . Von diesen können T_d^5 , O_h^6 und O_h^8 ausgeschlossen werden, wegen des Vorkommens von Interferenzen ($h k l$) mit ungeraden Indizes, ferner O^4 , weil (200) nicht ausgelöscht ist und O_h^7 und T_h^4 , weil sie eine größere Elementarzelle als die gefundene verlangen. Es bleiben dann nur folgende Raumgruppen zu berücksichtigen:

$$T^2, T_h^3, T_d^2, O^3 \text{ und } O_h^5.$$

Für die Anbringung von 4 Antimonatomen, 8 Metallatomen und 24 Halogenatomen gibt es hiernach folgende Möglichkeiten [Bezeichnungen nach WYCKOFF¹⁾]:

T_h^3 , O^3 , O_h^5 : 4b oder 4c; 8e; 24c oder 24a.

T_d^2 , T^2 : 4b, 4c, 4d oder 4e; 8e oder 8i; 24a oder 24b.

Durch Berechnung der Intensität weniger Interferenzen können die drei Möglichkeiten (4b oder 4c; 8e; 24c), (4b oder 4c; 8e; 24b) und (4d oder 4e; 8i; 24a) ausgeschlossen werden.

Die zurückbleibenden Atomanordnungen sind identisch; sie können durch Drehung oder Parallelverschiebung des Koordinatensystems ineinander übergeführt werden. Es gibt also nur eine Atomanordnung, die mit den gefundenen Raumgruppen und den gefundenen Elementarzellen verträglich ist und nicht mit den gefundenen Intensitäten in grobem Widerspruch steht, nämlich:

4 Antimonatome in (4b)	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
8 Metallatome in (8e)	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$
24 Halogenatome in (24a)	$u\ 0\ 0, \bar{u}\ 0\ 0, 0\ u\ 0, 0\ \bar{u}\ 0$ $0\ 0\ u, 0\ 0\ \bar{u} \text{ usw.}$

Diese ist dieselbe Atomanordnung, die für $(\text{NH}_4)_6\text{PtCl}_6$ gefunden wurde²⁾.

4. Bestimmung der Halogenparameter

Durch eine angenäherte Berechnung der Intensitäten für u -Werte von 0,10—0,35 wurde zunächst gefunden, daß u zwischen 0,23 und

¹⁾ R. W. G. WYCKOFF, The analytical expression of the results of the theory of space-groups. Washington 1922 (Carnegie Inst. Wash., Publ. Nr. 318).

²⁾ R. W. G. WYCKOFF, Journ. Am. chem. Soc. 43 (1921), 2292.

0,25 liegen muß. Es wurde dann eine genauere Berechnung der Intensitäten für die u -Werte 0,230—0,235—0,240—0,245—0,250 gemäß der Formel:

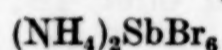
$$I = \text{const} \cdot H \cdot \frac{1 + \cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta \sin \vartheta} \cdot F^2$$

vorgenommen. Der Strukturfaktor hat mit der oben beschriebenen Atomanordnung die Form

$$F = 8f_{\text{Me}} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{h+k+l}{4} \right)} + 4f_{\text{Sb}} + 8f_{\text{X}} (\cos 2\pi hu + \cos 2\pi ku + \cos 2\pi lu).$$

Die f -Werte wurden den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“ (S. 571) entnommen.

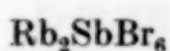
Die berechneten und gefundenen Intensitäten sind in den Tabellen 4—6 zusammengestellt. Man sieht, daß die gefundenen Intensitäten nur durch u -Werte, die zwischen 0,240 und 0,245 liegen,

Tabelle 4¹⁾

hkl	I, gefunden	I, berechnet				
		$u = 0,230$	0,235	0,240	0,245	0,250
111	st	38,6	34,5	26,9	21,6	18,5
200	stst	42,2	41,5	41,5	41,1	40,5
220	0	0,02	0	0	0	0,01
331	s	7,5	8,8	9,9	11,0	11,7
222	st+	34,5	35,6	36,6	37,5	37,5
400	stst+	45,8	46,6	48,0	48,6	48,8
331	s—	0,2	0,7	1,9	4,0	5,6
420	st	24,2	23,2	21,9	21,6	21,6
422	0	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01
511, 333	s	14,5	11,0	6,5	5,4	4,4
440	stst	29,0	30,4	32,1	32,4	32,8
531	s	8,7	7,9	5,9	5,3	4,4
600, 442	m	9,7	10,2	10,6	11,1	11,1
620	0	0,2	0,04	0	0	0,01
533	ss	2,2	2,0	1,8	1,6	1,5
622	m—	10,4	11,8	13,0	13,5	13,8
444	m—	9,3	9,8	10,5	10,8	10,9
551, 711	ss	8,1	5,8	4,3	2,2	2,1
640	ss	5,5	5,4	4,9	4,9	4,7
642	0	0,03	0	0	0	0,02
553, 731	ss	3,7	2,8	2,2	2,1	2,7
800	ss	4,7	4,8	4,9	5,0	5,0
733	0	6,0	4,4	2,8	1,5	0,7
644, 820	s—	4,5	5,1	5,6	6,0	6,0
660, 822	0	0,30	0,06	0	0	0
555, 751	0	3,3	2,9	2,2	1,8	1,4
662	ss	3,1	3,9	4,5	5,0	5,2

¹⁾ st = stark, stst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

Tabelle 5



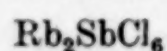
hkl	I, gefunden	I, berechnet				
		$u = 0,230$	0,235	0,240	0,245	0,250
111	m	38,6	34,5	26,9	21,6	18,5
200	s	9,1	8,8	8,8	8,6	8,3
220	s	11,0	10,5	10,1	10,0	9,5
311	s	7,5	8,8	9,9	11,0	11,7
222	stst+	63,2	65,0	66,0	67,0	67,0
400	stst+	68,5	69,8	71,2	72,0	74,5
331	ss	0,2	0,7	1,9	4,0	5,6
420	ss	5,3	4,9	4,3	4,2	4,2
422	ss	4,6	4,7	5,0	5,0	5,0
511, 333	ss	14,5	11,0	6,6	5,4	4,4
440	stst+	45,0	47,7	50,0	50,2	50,4
531	ss	8,7	7,9	5,9	5,3	4,4
600, 442	0	1,5	1,7	1,8	2,0	2,0
620	ss—	3,9	3,2	2,6	2,3	2,2
533	0	2,2	2,0	1,8	1,6	1,5
622	m+	22,0	23,8	25,6	26,4	26,7
444	m+	14,8	15,4	16,2	16,6	16,8
551, 711	ss—	8,1	5,8	4,3	2,2	2,1
640	1)	1,3	1,2	1,0	1,0	0,9
642		3,6	3,2	2,8	2,8	2,6
553, 731		3,7	2,8	2,2	2,1	2,7
800		7,4	7,5	7,7	7,7	7,7
733		6,0	4,4	2,8	1,5	0,7
644, 820		0,6	0,6	0,8	0,9	1,0
660, 822		1,4	1,2	1,2	1,3	1,3
555, 751		3,3	2,9	2,2	1,8	1,4
662	s	7,4	8,6	9,5	10,0	10,2

richtig wiedergegeben werden. Als wahrscheinlichster Wert der Parameter muß deshalb in allen drei Fällen die Zahl $u = 0,243 \pm 0,003$ angesehen werden. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Intensitäten ist in diesem Intervall vorzüglich. Als eine besonders starke Stütze für die Richtigkeit der hier gefundenen Atomanordnung möchten wir folgendes anführen: Nach der Berechnung sollen die drei Verbindungen sich in der Stärke gewisser Interferenzen erheblich unterscheiden, so daß Interferenzen die in einem Fall stark sind, in einem anderen praktisch ausgelöscht werden sollen. In allen Fällen wurde dies bestätigt.

Nach dem hier bestimmten Parameter wird der Radius des SbBr_6 -Ions $2,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$ und des SbCl_6 -Ions $2,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Durch Subtraktion der kovalenten Radien des Broms ($1,14 \text{ \AA}$) und des

¹⁾ In diesem Intervall 5 äußerst schwache Linien eben sichtbar.

Tabelle 6



$h k l$	I, gefunden	I, berechnet				
		$u = 0,230$	0,235	0,240	0,245	0,250
111	m+	27,1	25,2	22,2	20,0	18,5
200	0	0,27	0,26	0,25	0,24	0,22
220	st	29,6	29,4	29,2	29,0	28,7
311	m-	9,8	10,2	10,5	11,2	11,8
222	m	15,8	16,1	16,4	16,7	16,7
400	st	29,7	29,9	30,1	30,4	30,8
331	s	2,2	2,7	3,7	4,8	5,5
420	0	0,22	0,19	0,17	0,16	0,15
422	m	13,0	13,1	13,2	13,3	13,3
511, 333	s	7,5	6,7	5,4	5,0	4,4
440	st	20,4	20,8	21,5	21,6	21,6
531	s	6,3	5,9	5,1	4,8	4,4
442, 600	0	0,06	0,06	0,06	0,08	0,07
620	s	6,9	6,7	6,4	6,2	6,0
533	0	1,8	1,7	1,5	1,5	1,5
622	s	5,5	6,0	6,4	6,5	6,7
444	s	6,6	6,9	7,2	7,2	7,3
551, 711	ss	3,9	3,4	2,9	2,2	2,3
640	0	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04
642	s	7,5	7,2	6,9	6,9	6,8
553, 731	ss	2,0	2,3	2,3	2,3	2,6
800	1)	3,2	3,3	3,3	3,4	3,4
733		2,4	1,9	1,5	1,0	0,7
644, 820		0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
660, 822		3,4	3,4	3,4	3,4	3,5
555, 751	1)	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4
662		2,0	2,2	2,6	2,6	2,6

Chlors [$0,99 \text{ \AA}^2$] findet man den Wert $1,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$ für den kovalenten Radius des „tetraivalenten“ Antimonatoms.

5. Bestimmung des Magnetismus

Die Bestimmung geschah nach der Methode von WEISS und Foëx. Für die Massensuszeptibilität der zwei untersuchten Verbindungen wurden folgende Werte gefunden:

$$(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6: \chi = -0,356 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{Rb}_2\text{SbBr}_6: \chi = -0,309 \cdot 10^{-6}.$$

Zusammenfassung

Die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$, Rb_2SbBr_6 und Rb_2SbCl_6 sind kubisch, flächenzentriert, mit Metallatomen in (8e), Antimonatomen

¹⁾ In diesem Intervall 4 äußerst schwache Linien.

²⁾ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. 18 (1932), 293.

in (4b) und Halogenatomen in (24a) (Bezeichnungen nach WYCKOFF). Die Gitterkonstanten wurden zu 10,69, 10,67 und $10,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und der Halogenparameter zu $0,243 \pm 0,003$ bestimmt, und hieraus der Radius des SbBr_6 -Ions ($2,60 \text{ \AA}$), des SbCl_6 -Ions ($2,47 \text{ \AA}$) und des Antimonatoms ($1,47 \text{ \AA}$) berechnet.

Kristallographisch sind die Antimonatome gleichwertig; sie können jedoch anscheinend nicht vierwertig sein, denn es wurde gefunden, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ und Rb_2SbBr_6 diamagnetisch sind. Diese Diskrepanz läßt sich noch nicht befriedigend erklären.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. HASSEL für die Gastfreiheit, mit welcher er mir sein Laboratorium geöffnet hat, sowie auch für anregende Diskussionen zu danken.

Herrn mag. scient. CHR. FINBAK sei für wertvolle Ratschläge betreffs kristallographischer Fragen und dem THOTT'schen Legat (Kopenhagen) für Gewährung eines Reisestipendiums gedankt.

Oslo-Blindern, *Chemisches Institut der Universität, physikalisch-chemische Abteilung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1937.

Nachweis von Mercuro-, Mercuri- und Silber-Ionen durch Tüpfelreaktion

Von E. A. Kocsis und G. GELEI

Auf Grund unserer Untersuchungen haben wir festgestellt, daß mit Hilfe der Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure) ganz geringe Mengen von Mercuro-, Mercuri- und Silberionen nachweisbar sind, da die Chromotropsäure schon mit ganz verdünnten Lösungen der genannten Ionen einen Niederschlag liefert. Das Mercuroion erzeugt einen braunen, das Mercuriion einen lebhaft gelben, das Silberion dagegen einen weißen, schnell bräunenden Niederschlag. G. GUTZEIT¹⁾ hat dieses Reagens, zusammen mit Zinnchlorid, zum Silbernachweis angewandt, wie aber später ersichtlich ist es auch allein zu diesem Zwecke brauchbar.

Die Versuche wurden nach dem Prinzip von F. FEIGL²⁾ auf Filtrierpapier ausgeführt. Wir haben zur Analyse das Filtrierpapier Schleicher-Schüll Nr. 598 verwendet, welches oft zur Kapillaranalyse gebraucht wird³⁾. An diesem Papier erscheinen nach Verlauf der Reaktionen die für die einzelnen Ionen charakteristischen Bilder am schärfsten und spezifischsten.

Zu den Versuchen verdünnten wir die Mercuro-, Mercuri- und Silbersalzlösungen bekannter Konzentration in der Weise, daß 1 Tropfen, d. h. $0,025 \text{ cm}^3$ der genau verdünnten Lösung 0,3, 0,2 und 0,1 mg des betreffenden Ions enthielt. Einen Tropfen dieser Lösung haben wir auf das Filtrierpapier tropfen und einsaugen lassen. Sofort nach dem Einsaugen wurde auf die noch nasse Oberfläche 1 Tropfen einer frisch bereiteten 5%igen Chromotropsäurelösung zu-

¹⁾ G. GUTZEIT, *Helv. chim. Acta* **12** (1929), 837.

²⁾ F. FEIGL, *Mikrochemie* **8** (1930), 356 und *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion* 1936. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

³⁾ F. GOPPELSROEDER, *Verhandl. d. Naturforscher-Gesellschaft zu Basel* **19** (1907), 81; *Chem. Zbl.* **1908**, I, 760; H. PLATZ, *Über Kapillaranalyse*, Leipzig 1922. G. HEINRICI, *Inaug.-Diss.* Halle 1932.

getropft¹⁾. Unter Einwirkung der Chromotropsäure erschien innerhalb 2—3 Minuten das für die genannten Ionen charakteristische Bild, welches erst nach 2—3 Tagen eine weitgehendere Veränderung erlitt; die einzelnen Bilder werden nämlich einander sehr ähnlich. Aus diesem Grunde ist es ratsam, die genauen Beobachtungen mit frisch entstandenen Bildern auszuführen, um so mehr, da nach dem Trocknen ihre Farbintensität abnimmt. Die frisch bereitete Chromotropsäurelösung, welche eine hellbraune Farbe besitzt, wirkt durch ihre Eigenfarbe nicht störend auf das entstandene Bild. Die Ergebnisse sind folgende.

Der äußerste Ring des in Anwesenheit des Mercuroions erhaltenen Bildes ist ganz dünn und braun gefärbt. Die braune Farbe geht am äußeren Rande allmählich in die weiße Farbe des Papiers über.

Der äußerste Ring des in Anwesenheit von Mercuriion entstandenen Bildes ist meistens ein ungefähr 1 mm breiter, intensiv zitronengelber Ring, welcher von der Umgebung scharf abgegrenzt ist.

Das für Silberion charakteristische Bild erscheint verschieden, je nachdem, ob es einer natürlichen Trocknung ausgesetzt oder nach der Entwicklung mit Hilfe eines Mikrobrenners getrocknet wird. Der äußerste Ring des frischen Bildes ist schmal und sepiafarbig, ist aber am äußeren Rande verwischt. Die Sepiafarbe bleibt selbst nach unmittelbarem natürlichen Trocknen ziemlich lange unverändert. Das mit Hilfe der Mikroflamme getrocknete Bild ist vom vorherigen insoweit verschieden, daß die Farbe des Ringes lebhaft braun gefärbt wird; diese Farbe bleibt sogar nach Wochen erhalten.

Vergleicht man die erwähnten Ringe untereinander, so ist es ersichtlich, daß diese sehr verschieden sind. Die Erscheinung verschieden gefärbter Ringe kann als charakteristisch betrachtet werden, da wir im Laufe unserer Untersuchungen bei keinem anderen Kation oder Anion ähnlich gefärbte Ringe beobachten konnten. Das Entstehen genannter Bilder kann auf die Bildung chromotropsaurer Salze zurückgeführt werden, deren Niederschläge bereits erwähnt worden sind.

Die beschriebenen Reaktionen sind recht empfindlich, da wir in Anwesenheit von 0,2 mg Ionen in allen Fällen recht scharf ausgebildete Bilder erhielten. Es sei noch erwähnt, daß bei den Mercuri-

¹⁾ K. A. HOFMANN, Ber. 45 (1912), 2480, verwendete zum Nachweis der Titansäure Chromotropsäurelösung in derselben Konzentration. Unsere Chromotropsäure war das Präparat E. Merck, Darmstadt, Reagenzien für Mikroanalyse, Nr. 233.

und Silberionen sogar in Anwesenheit von 0,1 mg Substanz gut erkennbare Bilder entstehen, die aber allerdings verwischte Ringe bilden. Beim Mercuroion konnte bei der genannten Menge kein Ring mehr beobachtet werden.

Der Verlauf der Reaktionen wird durch Zugabe geringer Säuremengen gestört, d. h. es bilden sich verwischte, uncharakteristische Bilder. Es bildet sich nämlich in jedem erprobten Fall ein identisches Bild mit dem, welches bei Zutropfenlassen des Farbstoffes zu irgendeiner Mineralsäure entsteht. Es ist erwähnenswert, daß das Mercurichlorid einen schwächeren, verwischteren gelben Ring liefert als das Mercurinitrat. Deswegen ist es praktischer, die Reaktionen in den ursprünglich angegebenen Lösungen auszuführen.

Schließlich sei bemerkt, daß sich die wäßrige Lösung der Chromotropsäure nach 6—8-tägigem Stehen wesentlich verändert; die ursprünglich klare hellbraune Lösung geht in eine undurchsichtige tiefbraune über. In solchen Fällen entstandene Bilder sind farbenreich, was auf die Eigenfarben des Farbstoffes zurückzuführen ist. Das wurde durch einen mit der veränderten Chromotropsäurelösung ausgeführten Blindversuch bewiesen: es sind die gleichen grünlich-grauen und rosa Farben erschienen.

Wir erhielten mit Hilfe der Chromotropsäure bei einigen weiteren Ionen, z. B. bei Auri, Uranyl, Kupfer und Ferricyanid gleichfalls gefärbte Bilder; die hierfür beobachteten Ringe sind aber nicht genügend charakteristisch, um mitgeteilt werden zu können.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. v. KISS, der uns die Geräte seines Institutes zur Verfügung stellte.

Szeged (Ungarn), Februar 1937. Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1937.

Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium

[II. Mitteilung über Kontaktkerzen¹⁾]

VON ERNST BIESALSKI UND ALEXANDER WACKER

Die in der Kolloidchemie vertretene Auffassung, daß ein poröser Körper formell ebenfalls zu den als Schaum aufzufassenden Dispersionsgebilden gehöre, indem er eine Aufteilung von gasförmiger oder flüssiger Phase in einem festen, starr zusammenhängenden Medium darstellt, führte uns von ursprünglich normalen Schaumlösungen²⁾ mit kolloidverteilten Metallkatalysatoren zur sogenannten Filterröhre, das sind hohle, einseitig geschlossene Röhren aus porösem Porzellan, die eine dünne Belegung ihrer Oberflächen mit Platin und Palladium aufwiesen und bereits hohe katalytische Wirkung zeigten.

Allein erst mit der von dem einen von uns eingeführten „Kontaktkerze“ wurde die letzte Folgerung aus der eingangs gemachten Auffassung gezogen. Aus ihrer schon früher veröffentlichten Beschreibung¹⁾ sei in Kürze noch einmal hervorgehoben, daß die Kontaktkerze normalerweise einen etwa daumenstarken, etwa 20 cm langen kompakten Stab aus keramischer Masse³⁾ darstellt, dessen Mantel gasdicht und feuerfest glasiert ist. Da infolge ihrer feinporigen Beschaffenheit nach relativer Messung¹⁾ pro Kubikzentimeter etwa 2000 cm² wirkungsvoller Oberfläche vorhanden sind, in der der Katalysator auf Poren, Kanten und anderen gestörten Stellen wirkungsvoll aufsetzen kann, die Reaktionsstoffe aber zwangsläufig bis zum letzten Rest durchgedrückt werden und in dieser bei einem gewöhnlichen Kontakt wohl nicht vorhandenen Geschlossenheit höchste Aufteilung und Berührungsmöglichkeiten finden, übertrifft

¹⁾ Angew. Chem. 45, 767.

²⁾ Z. angew. Chemie 41, 853; Ber. 63, 1698 und Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1930), 88–94.

³⁾ Überwiegend Tonerde und etwas Kaolin.

die Kontaktkerze in vielen Fällen das katalytisch Erreichbare anderer ungeformter Katalysatoren oder einer nicht so zusammenhängenden Kontaktbelegung.

Das gilt insbesondere für die Anwendung der Platinmetalle und für die Hydrierung, im ganzen genommen aber weniger für die Oxydierung.

So läßt sich beispielsweise von reinen Gasreaktionen der Wasserstoff quantitativ kontinuierlich verbrennen, das Äthylen ebenso hydrieren schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Freilich, gewisse Besonderheiten der Kontaktkerze ziehen auch die Grenzen ihrer Wirkungsmöglichkeit. Die Kontinuität dieses Trägers, in dem auch das kleinste Teilchen mit der gesamten Trägermasse fest verbunden erscheint, sowie die relativ noch gute Wärmeleitfähigkeit — etwa die von Porzellan — ließe sehr wohl an einen schnelleren Ausgleich der Reaktionstemperatur denken, an eine günstigere Gestaltung von Wärmezufuhr und -ableitung. Allein die Stauung, die die Reaktionsgase meist in der Kontaktkerze erleiden, verhindert ihre rasche Wegnahme vom erhitzten Katalysator, es kommt zu einem Wärmestau, zum Reagieren neu entstandener an sich labiler Produkte mit den ursprünglichen Reaktionsteilnehmern und somit zu einer Reaktionslenkung, die im allgemeinen zu den stabilsten Endprodukten führt, was natürlich besonders für die stark exotherm verlaufenden Reaktionen gilt.

So ist es erklärlicherweise nicht möglich, hier auch mit den FISCHER'schen Mehrstoffkatalysatoren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff etwas anderes als Methan¹⁾ zu erhalten; wobei das reichlich vorhandene Aluminiumoxyd und die thermischen Schwierigkeiten dieses Verfahrens ihr übriges tun werden.

Aber auch bei der bekannten Dehydrierung, beispielsweise des Methylalkohols zu Formaldehyd¹⁾, erreicht man mit Silber- oder Rutheniumbelegung nicht mehr als 22% Ausbeute, die nach Verkürzung des Kontaktes und Zerlegung in mehrere Scheiben auf rund 30% gesteigert werden kann. Mit einem so abgeänderten Kontakt gelingt dann auch überraschend mit 0,15 g Ruthenium die Umwandlung des Isopropylalkohols in 80% Aceton¹⁾ bei 200° durch den Luftsauerstoff; auch die unpräparierte Kontaktkerze in normaler Gestaltung vermag essigsaure Dämpfe bei 350° immerhin zu einem kleineren Teil in Aceton zu verwandeln¹⁾, womit die Beispiele für die Gewinnung labilerer Reaktionsprodukte beendet sein mögen.

¹⁾ Nach experimentellen Versuchen von H. G. WAHRENHOLZ.

Die schon erwähnte Reaktionswärme kann denn auch bei der Verbrennung des Wasserstoffes mit Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit derart beschleunigen, daß z. B. eine mit 0,12 g Palladium belegte Kontaktkerze, durch die man 100 cm³ Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur durchleitet, in 35 Sekunden restlos katalysiert, wobei aber die Temperatur am vorderen Kerzenende auf 68° steigt, bei einer mit 0,5 g Pd belegten Kerze erfolgt augenblicklich Verbrennung unter explosiven Erscheinungen. In solchen Fällen ist dann die Bezeichnung bei gewöhnlicher Temperatur nur für geringe Anfangszeiten zu verstehen.

Hervorzuheben wäre insbesondere der günstige Einfluß der Kontaktkerze auf die Aktivität des Katalysators. Handelt es sich z. B. um ein Kolloid, so ist bei Pd von PAAL¹⁾ bereits die Beobachtung gemacht worden, daß seine katalytische Wirksamkeit in direktem Verhältnis zu seiner Sorptionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff steht. Das konnten wir in unseren Arbeiten mit Feinschaum schon früher²⁾ bestätigen, insbesondere aber an der Kontaktkerze beobachten. Vergleicht man die Werte für die Wasserstoffsorption einer mit Pd belegten Kontaktkerze mit den von E. MÜLLER und SCHWAB³⁾ an Pd-Mohr und ähnlich entsprechend gefundenen, so ergibt sich folgendes:

Nach den Verfassern sorbiert

1 g Pd-Mohr 63—88 cm³ H₂;

nach unseren Feststellungen sorbiert

- a) 1 g eines als Kolloid auf die Kerze gebrachten, dort ausgeflockten und fixierten Palladiums bis zu 113 cm³ H₂;
- b) 1 g eines Palladiumkatalysators, wie er bei etwa 120° durch Einwirkung von H₂ auf die mit Palladiumchloridlösung getränkte Kontaktkerze entsteht bis 92 cm³ H₂

und schließlich

- c) 1 g eines durch Erhitzung von Palladiumchlorid in der Kerze hergestellten Palladiums bis zu 71 cm³ H₂.

Auch der nach b) erreichte Kontakt übertrifft noch das Optimum des von E. MÜLLER und SCHWAB gemessenen Wertes, genügt aber für die Praxis als der leichter herstellbare, wenn auch der Kolloidkatalysator die bessere katalytische Wirkung haben wird.

¹⁾ PAAL, Ber. 41, 811.

²⁾ l. c.

³⁾ E. MÜLLER u. SCHWAB, Z. Elektrochem. 35, 165.

Selbstverständlich sind die bekannten Kontaktgifte, wie CO und Schwefel, auch für das vorliegende Verfahren schädlich; als besonders stark aber und kaum zu beheben wurde die Wirkung von geringen Mengen Joddampf gegenüber Palladium beobachtet, so insbesondere auch bei sorgfältigst aus Jodmethyl hergestelltem Methan, schließlich natürlich auch bei Dämpfen von Hg, das zwar bei einzelnen Versuchen völlig unschädlich verwendet, oft unersetzliche Dienste leistet, für den ständigen Gebrauch aber in einer gasanalytischen Apparatur zu vermeiden ist.

Die günstigen Eigenschaften der Kontaktkerze verhalten uns bei einigen der untersuchten Gasreaktionen zu einem so glatten Ablauf, daß wir einige neue gasanalytische Bestimmungen damit ausführen konnten.

Der Vollständigkeit halber müssen wir aber zunächst bemerken, daß neben der schon früher¹⁾ veröffentlichten gasanalytischen Bestimmung des in der Kontaktkerze am Pt aktivierten H_2 durch den gebundenen O_2 einer Natriumchloratlösung fast noch schneller, aber ebenso quantitativ der überschüssig zugesetzte gasförmige O_2 , hier aber besser mit einer Pd-Belegung arbeitet. Luft tut es auch, aber bei H_2 -armen Gemischen nimmt man besser reinen O_2 und eine Temperatur von 60–80°. So werden mit 0,1 g Pd z. B. 20 cm³ H_2 + 60 cm³ O_2 in einem Durchgang, das sind etwa 4–5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemisch mit Methan und Stickstoff in 8–10 Minuten bestimmt. Diese einfache, aber immer sichere Modifizierung der H_2 -Bestimmung kann überall da empfohlen werden, wo Zugabe von gasförmigem O_2 ohne Belang erscheint. Nähere Angaben, insbesondere Zahlenangaben, erübrigen sich im Hinblick auf die klare und eindeutige Analogie mit der Natriumchloratbestimmung, die nur ihrer umfassenderen praktischen Eignung wegen seinerzeit vorangestellt wurde.

In erster Linie aber eignet sich die mit Pd oder Pt belegte Kontaktkerze zur quantitativen Bestimmung von Stickoxydul und Stickoxyd, die schon bei gewöhnlicher Temperatur und langsamem Durchdrücken von Wasserstoff zu Stickstoff reduziert werden. Die DREHSCMIDT'sche Kapillare gebraucht dazu Glühhitze und bei schnellerem Durchleiten kann hier auch Ammoniakbildung als Fehlerquelle auftreten. Bei einer palladinierten Kontaktkerze, die ja möglichst die Bildung der stabilsten Endprodukte bevorzugt, treten im Sperrwasser erst nach sehr langem Verwenden ein und desselben

¹⁾ E. BIESALSKI u. GIEHMANN, Angew. Chem. 45, 767.

Flüssigkeitsvolumens Spuren von Ammoniak auf, die für die Praxis nicht in Frage kommen. Erst bei sehr verkürztem Kontakt, bei übermäßigem Wasserstoffzusatz, etwa 1 : 10, und einer Durchströmungsgeschwindigkeit von 300 cm³/Minute wird die Ammoniakbildung bedeutender.

Da aber schon früher¹⁾, neuerdings wieder von TAYLOR und KISTIAKOWSKY²⁾ Ammoniak bei ähnlicher Reduktion, beispielsweise von NO, festgestellt wurde, dürfte dieser, wenn er für unsere Reaktion in Frage kommt, in primärer Bildung, mit dem restlichen N₂O bzw. NO am Kontakt nach Gleichung



und ähnlich für N₂O reagieren und völlig in Stickstoff umgewandelt werden. Dasselbe würde wohl sinngemäß für gegebenenfalls gebildetes Hydroxylamin, das übrigens niemals festgestellt werden konnte, in Betracht zu ziehen sein.

Bei 60—70° und entsprechender Vergrößerung des Kontaktvolumens dürfte auch hier eine kontinuierliche Reduktion, einschließlich der von NO₂, keinen Schwierigkeiten begegnen. Im übrigen ist Palladium hier wirksamer, N₂O natürlich schneller reduzierbar.

Bemerkenswert verlief ferner die quantitative Verbrennung des Methans mit reinem Sauerstoff zu CO₂. Hier übertrifft das Platin das Palladium, und mit einem Zusatz von 10% Rhodium gelang es schon bei 400° die einsetzende Reaktion festzustellen, die dann bereits bei 500° quantitativ verlief, eine Mindesttemperatur, die, soweit feststellbar, für einen derartigen Vorgang noch nicht mit anderen Bestimmungsmethoden erreicht zu sein scheint.

Übrigens erfolgt bei 570° die Verbrennung von 15 cm³ Methan mit 75 cm³ Sauerstoff bereits bei einem einzigen Durchlauf — das sind etwa 4 Minuten — vollständig.

Die hier beobachtete schwierige Desorption der gebildeten Kohlensäure vom Katalysator und die damit verbundene Beeinträchtigung der Katalysatorwirkung wird behoben zugleich unter merklicher Herabsetzung der Verbrennungsdauer bzw. der Temperatur durch die Anwendung von alkalischer Sperrflüssigkeit, noch mehr wird erreicht, wenn auch der Druck etwa auf 0,5—0,7 Atü erhöht wird. Diese Modifikation der gasanalytischen Bestimmung

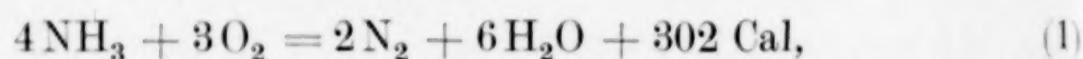
¹⁾ FARADAY, Lieb. Ann. **33**, 149, sowie JUVE, Compt. rend. **128**, 435.

²⁾ TAYLOR u. KISTIAKOWSKY, Journ. phys. Chem. **34**, 748—752.

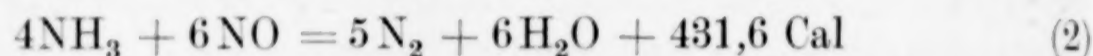
kann überall da angewandt werden, wo man lediglich aus der Gesamtkontraktion ohne Berücksichtigung der gebildeten Kohlensäure auf die verbrannte Methanmenge schließen kann.

Bei der Verbrennung des Methans konnte dann durch Parallelversuche, die einmal mit einer mit CuO belegten Kontaktkerze, zum anderen mit zerkleinertem und gekörntem Kerzenmaterial derselben Art, gleicher Belegung und Menge auch experimentell bewiesen werden, daß die geschlossene Kontaktkerze in ihrer Wirkung offensichtlich überlegen war.

Eine Verbrennung von NH_3 kann bei dem Wärmestau der Kontaktkerze nur nach den Gleichungen



für gegebenenfalls entstandenes NO auch nach



verlaufen und so die Möglichkeit ergeben, leicht und bei niedrigen Temperaturen z. B. die technische Gewinnung von reinem Stickstoff zu erreichen. Darum und weil hier ein besonders früher Einsatz der Reaktion zu erwarten war, ließen wir 100 cm³ eines Gasgemisches etwa im Verhältnis $4\text{NH}_3:3\text{O}_2$ eine mit nur 0,08 g Pt belegte Kontaktkerze in 3—4 Minuten durchlaufen. Wenn auch mit diesem einfachen Katalysator die völlige Verbrennung nicht gelang — Platin und Rhodium werden sicher überlegen sein — seien doch einige aufklärende Zahlen auch hier gegeben:

Danach wurden bei 130° 3,3%,

„ 140° 10,0%,

„ 200° 27,2%,

„ 275° 60,6%,

„ 350° 77,0%,

„ 450° 83,0%,

schließlich bei 580° 92,0% NH_3 zu N_2 verbrannt.

Die einer Oxydationskatalyse in der Kontaktkerze gesetzten Grenzen ersieht man am besten aus der Verbrennung von CO zu CO_2 . Zwar findet auch hier mit 0,5 g Pt schon bei Zimmertemperatur CO_2 -Bildung statt, bei 65° sind 50 cm³ CO in etwa 5 Minuten auch restlos oxydiert, aber nur unter Hinzufügung von Sauerstoff; eine Belegung mit Mehrstoffkatalysatoren ähnlich dem Hopcalit bringt wohl dieselben Erfolge, aber keine Verbesserung.

Experimenteller Teil

Allgemeines und die Apparatur ist in den schon veröffentlichten Arbeiten¹⁾ beschrieben worden. Hier sei nur kurz erwähnt, daß es sich um 2 mit Hähnen versehene Gasbüretten üblicher Art handelt und 2 Nivellierkugeln, die mit destilliertem H_2O als Sperrflüssigkeit versehen sind oder mit Quecksilber, wofür das eingangs Gesagte gilt. Die Kontaktkerzen²⁾, meist mit 2 cm Durchmesser und etwa 20 cm Länge, sind entsprechend gasdicht zwischengestaltet und stehen für Erwärmung bis 100° in einer ebenfalls schon früher beschriebenen¹⁾ einfachen Wasserheizvorrichtung aus Metall, für Temperaturen über 100° werden sie am besten durch einen elektrischen Widerstandsdraht erwärmt, für dessen Wicklung sich die glatte Oberfläche sehr gut eignet. Die Messung geschieht mit Thermometer bis 350° , darüber mit dem Thermoelement, wo es auf sehr genaue Messung ankommt, durch Einlegen des Thermoelementes bis zur Kerzenmitte in einen leicht herzustellenden Bohrkanal³⁾ oder in einer extra für diesen Zweck der Länge nach mit einer Durchbohrung versehenen Kerze, die nun auch im Bohrkanal glasiert ist.

Bei sehr hohen Temperaturen kann die Kühlung der an den Enden aufsitzenden Gummistopfen durch Beblasung mit Preßluft leicht und sicher erfolgen oder man befestigt mit Porzellankitt an den Enden Glasstücke, die sich nach außen verjüngen. Für die hier in Betracht kommenden einfachen Verhältnisse der gasanalytischen Bestimmungen ist das jedoch unnötig.

Im allgemeinen genügt für die Präparation der Kontaktkerzen die Tränkung und vorsichtige Trocknung mit den betreffenden Metallsalzen durch anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei etwa 120° ⁴⁾. Vor dem Gebrauch einer fertiggestellten Kontaktkerze für Gasanalyse empfiehlt es sich, mit etwa 100 cm^3 Knallgas oder H_2 - O_2 -Gemisch den katalytischen Wirkungsgrad einige Male zu überprüfen. Tritt eine unvorhergesehene Lähmung des Katalysators ein oder ein Nachlassen, frischt man wie oben oder durch Durchleiten von Wasserstoff mit nachfolgendem Sauerstoff und Luftdurchgang

¹⁾ Angew. Chem. **45**, 767.

²⁾ Meist solche der Staatlichen Porzellanmanufaktur.

³⁾ Seine völlige Ausfüllung geschieht dann zweckmäßig durch einen Kitt von Porzellanmehl und Wasserglaslösung, der in flüssigem Zustande hereingebracht werden kann, wenn vorher die Porosität der Kerzenmasse in gleichmäßiger Durchfeuchtung mit Wasser unwirksam geworden ist.

⁴⁾ l. c.

ein- oder mehreremal auf, und zwar nur bei etwa 250—300°, damit keine Aggregierung des Edelmetalles erfolgt.

Bei den gasanalytischen Versuchen erscheint die Beendigung der Reaktion gegeben, wenn nach mehrmaligem Durchdrücken der Gase keine Kontraktion mehr erfolgt, in vorliegenden Untersuchungen wurde natürlich noch die Analyse der Restgase hinzugezogen.

Herstellung der verwendeten Gase:

H₂ aus reinem Zink und HCl, wie üblich gereinigt.

CH₄ durch thermische Zersetzung von Alkaliacetat mit Natronkalk. Wegnahme von CO₂ und ungesättigten K. W.-Resten durch Alkali und Brom, des H₂ durch überschüssigen O₂ in einer palladierten Kontaktkerze, des Sauerstoffrestes durch Pyrogalllösung, CH₄ = 100%.

N₂O durch Erhitzen von Ammonitrat. Mit der DREHSCHMIDT-schen Kapillare ergab sich ein Gehalt von 98% N₂O-Gas, das über gesättigter NaCl-Lösung aufbewahrt blieb.

NO durch Reduktion von Salpetersäure mit Kupferspänen. Wie bei N₂O ergab die Analyse nach DREHSCHMIDT 97% NO-Gas.

Den Unterschied der H₂-Absorption je nach der Art des hergestellten Pd-Katalysators zeigt Tabelle 1. Dabei bedeutet I: Pt-Belag, hergestellt durch wiederholtes Tränken und Trocknen der Kerze mit einer 1%igen Pd-Kolloidlösung¹⁾ und Fixierung bei 250°, II: Pd-Belag hergestellt durch Tränken mit Palladiumchloridlösung und Reduktion mit H₂ bei etwa 120°; III dasselbe durch einfaches Erhitzen der mit Palladiumlösung getränkten Röhre ohne Wasserstoff.

Tabelle 1

Pd-Menge in g	Herstellungsart	Aufgenomm. H ₂ in cm ³	Dauer in Stunden	Aufnahme in cm ³ pro 1 g Pd
0,042	I Kolloid	4,7	1,5	110
0,08	I „	9,0	2,0	113
0,05	I „	5,5	2,0	110
0,1	I „	11,2	2	112
0,1	II Reduktion + H ₂	9	2	90
0,8	II „ + H ₂	8,5	2	88
0,05	II „ + H ₂	4,2	2	84
0,08	II „ + H ₂	7,3	2	92
0,1	III Durch Erhitzen	7,1	2	71
0,1	III „ „	6,7	2	67
0,08	III „ „	5,6	2	70

¹⁾ Vgl. Herstellung: Z. angew. Chemie 41, 853; vgl. auch Z. anorg. u. allg. Chem. 230, 88.

Die gasanalytische Bestimmung der Stickoxyde sei durch die Tabellen 2 und 3 experimentell belegt, deren Zahlen, wie die aller folgenden, einer großen Reihe von Versuchen entnommen sind mit Katalysatorherstellung nach II. Es erfolgt 100%ige Reduktion zu N_2 bei gewöhnlicher Temperatur mit 30—40 cm³ H_2 über mit H_2 gesättigtem Sperrwasser in

Tabelle 2

Für N_2O

bei 20 cm ³ N_2O in 10 Minuten	} mit 0,05 g Pd
„ 14 cm ³ N_2O „ 8,5 „	
„ 24 cm ³ N_2O „ 10 „	
bei 20 cm ³ N_2O in 15 Minuten	} mit 0,05 g Pt
„ 15 cm ³ N_2O „ 14 „	
„ 24 cm ³ N_2O „ 17 „	

Tabelle 3

Für NO

bei 20 cm ³ NO in 14,5 Minuten	} mit 0,05 g Pd
„ 16 cm ³ NO „ 12 „	
„ 25 cm ³ NO „ 16 „	
bei 20 cm ³ NO in 19 Minuten	} mit 0,05 g Pt
„ 18 cm ³ NO „ 20 „	
„ 25 cm ³ NO „ 20 „	

Die Verbrennung des Methans zeigt Tabelle 4. Verwendet wurden jedesmal 15 cm³ CH_4 und 75 cm³ O_2 Sperrflüssigkeit Quecksilber.

Tabelle 4

g Katalysator	Temperatur in ° C	Versuchsdauer in Minuten	Katalysiertes CH_4 in Vol.-%
Pd 0,25 g	560	12	20
Pd 0,25 g	600	4	30
Pd 0,25 g	600	9	76,6
Pd 0,25 g	680	4	100
Pd 0,25 g + 0,03 g Rh	480	9	40
Pd 0,25 g + 0,03 g Rh	520	9	66,6
Pd 0,25 g + 0,03 g Rh	650	4	100
Pt 0,25 g	450	12	16,6
Pt 0,25 g	500	9	60
Pt 0,25 g	630	4	100
Pt 0,25 g + 0,03 g Rh	400	12	26,6
Pt 0,25 g + 0,03 g Rh	500	9	100
Pt 0,25 g + 0,03 g Rh	570	4	100

Bei Absorption der CO_2 durch Verwendung von alkalischem Sperrwasser verbunden mit leichtem Überdruck dürfte sich für die

gleichen Resultate die Temperatur um etwa 40° erniedrigen oder bei gleicher Temperatur die Zeit auf etwa 4—5 Minuten in Anlehnung an die nun folgenden Versuche.

Um einen Vergleich zwischen der Kontaktkerze und einem an sich gleichen, aber gegensätzlich ohne zusammenhängende Form gebildete Kontakt zu ermöglichen, wurde

1. eine Kontaktkerze von 1,2 cm Durchmesser und 9 cm Länge mit 1,2 g CuO (aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) belegt, in Tabelle 5 als „Kerze“ bezeichnet;

2. eine ebensolche zweite Kontaktkerze in hirsekorngroße Stücke zerkleinert und diese in eine Quarzröhre so hineingebracht, daß das Volumen dem von 1. entsprach, in Tabelle 5 als „Körner“ bezeichnet.

Tabelle 5

Sperrflüssigkeit H_2O , Gasmisch 20 cm³ CH_4 und 60—65 cm³ O_2

Nr.	Kontakt	Temperatur in °C	Versuchsdauer in Minuten	Katalysiertes CH_4 in Vol.-%
1a	Kerze	400	5	15,80
1b	Körner	400	5	12,50
2a	Kerze	450	5	70,00
2b	Körner	450	5	46,60
3a	Kerze	500	5	88,20
3b	Körner	500	5	75,80
4a	Kerze	500	8	100,00
4b	Körner	540	8	99,20

Mit Druckerhöhung auf 0,7 Atü wurden bei 2b bis zu 75,25 Vol.-%, unter Anwendung von Natronlauge als Sperrflüssigkeit bei 3b bis zu 95 Vol.-% katalysiertes CH_4 erzielt.

Zusammenfassung

Es wurden die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten eines neuen Kontaktes, der sogenannten Kontaktkerze, dahin erweitert und festgestellt, daß sie

1. infolge ihres kontinuierlichen Zusammenhanges und der ungemein günstigen Aufteilung des Katalysators mit geringen Mengen der Metalle der Platingruppe belegt, Besonders in der Hydrierung, dann auch in der Oxydation von Gasen leistet, daß sie
2. offensichtlich eine gesteigerte Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff besitzt, daß sie aber

3. mit wenigen Ausnahmen infolge des ihr eigentümlichen Wärmestaus die betreffende Katalyse in Richtung der stabilsten Endprodukte ablaufen läßt und daß sie insbesondere
4. eine neue, einfache und leichte Gasanalyse schon bei gewöhnlicher Temperatur des Stickoxyduls und Stickoxyds mit Wasserstoff und Platin, ferner
5. bereits bei 500° in Anwesenheit von Platin und Rhodium die gasanalytische Bestimmung von Methan durch Verbrennung gewährleistet.

Bei entsprechender Volumvergrößerung einer normalen Kontaktkerze ließe sich mit Sicherheit die kontinuierliche Wegnahme von Wasserstoff — ohne Methan und ähnliche Kohlenwasserstoffe anzugreifen — die Hydrierung von Äthylen und anderen Gasen ungesättigten Charakters sowie die Reduktion von gasförmigen Stickoxyden aller Art mit wenig Platin oder Palladium auch bei größeren Gasmengen schon bei gewöhnlicher Temperatur durchführen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin gebührt besonderer Dank für gewährte Unterstützung.

Berlin, Technische Hochschule, Anorganisches Laboratorium und Chemisches Institut der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1937.

Untersuchungen über die Bildung eines höheren Stickstoffoxydes (NO_3) in der Einwirkung einer Glimmentladung im gasförmigen System $\text{NO}_2\text{—O}_2$

Von ALFONS KLEMENC und WALTER NEUMANN

Mit 4 Abbildungen im Text

Die Existenz einer Verbindung des Sauerstoffes mit Stickstoff, in welcher diesem eine höhere Wertigkeit als fünf zukommen muß, haben zuerst P. HAUTEFEUILLE und J. CHAPPUIS¹⁾ angegeben. Diese ausgezeichnete Feststellung ist dann in den Untersuchungen von E. WARBURG und G. LEITHÄUSER²⁾ und H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER³⁾ bestätigt worden. Die beiden französischen Forscher erhielten die Verbindung, welcher sie die Formel N_2O_6 zuschrieben, beim Durchleiten einer Mischung von Sauerstoff durch den Siemens-Ozonisator, E. WARBURG und G. LEITHÄUSER bei der Einwirkung von Ozon auf Stickstoffpentoxyd. Der Mechanismus dieser Reaktion wird dann in der sehr eingehenden und gründlichen Arbeit von H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER aufgeklärt, die die Wechselwirkung zwischen Ozon und Stickstoffpentoxyd in der Gasphase behandelt. Es wird festgestellt, daß dem höheren Oxyde die Formel NO_3 (Stickstoff-VI-oxyd) zukommt. Dieses bildet sich bei dem Zerfall des Pentoxydes zu Stickstoffdioxyd in Gegenwart von Ozon. Dieses Stickstoff-VI-oxyd ist sehr unbeständig. Es kann nur in sehr großer Verdünnung durch sein Absorptionsspektrum festgestellt werden. In kondensierter Phase ist es ebenfalls nicht stabil. R. SCHWARZ und N. ACHENBACH⁴⁾ beschreiben die Darstellung von festem Stickstoff-VI-oxyd, welches entsteht, wenn man bei niedrigen Drucken eine Mischung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (dieser in großem Überschuß) einer Glimmentladung unterwirft und das Reaktionsprodukt mit flüssiger Luft ausfriert.

¹⁾ P. HAUTEFEUILLE u. J. CHAPPUIS, Compt. rend. **92** (1881), 80.

²⁾ E. WARBURG u. G. LEITHÄUSER, Ann. Phys. **20** (1906), 743; **23** (1907), 269.

³⁾ H. J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. phys. Chem. (A) **136** (1928), 77; **140** (1929), 281; (B) **2** (1929), 267.

⁴⁾ R. SCHWARZ u. H. ACHENBACH, Ber. **68** (1935), 343.

Diese Arbeit verdient in mehrfacher Hinsicht besondere Beachtung und sie war die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung. Eine Nachrechnung der mitgeteilten Analysenzahlen ergibt das Verhältnis $\text{N}_2\text{O} : \text{O} = 2 : 1$; für ein gebildetes Stickstoff-VI-oxyd müßte das Verhältnis $1 : 5$ sein. Die von den genannten Autoren angewendete Analysenmethode (Verwendung von Zinnchlorür), welche von F. RASCHIG angegeben wurde, verdient nach eigenen Erfahrungen und denen von RASCHIG¹⁾ selbst, wenig Vertrauen. Wir waren daher bestrebt, eine andere quantitative Analysenmethode für das fragliche Oxyd aufzusuchen, was auch leicht gelang. Ob dieses Oxyd identisch ist mit dem Stickstoff-VI-oxyd, welches E. WARBURG und G. LEIT-HÄUSER, H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER beschrieben haben, war durch eine spektroskopische Untersuchung festzustellen, da dem Oxyd sehr charakteristische Absorptionsbanden zukommen, deren Lage von den erstgenannten Autoren genau angegeben wurde.

Es waren auch genaue Angaben von Spannung und Stromstärke anzustreben, um das Glimmlicht zu charakterisieren, in dem die chemischen Umsetzungen erfolgen.

Der Apparat. Dieser wurde im Prinzip bei den ersten Versuchen so konstruiert, wie ihn R. SCHWARZ und H. ACHENBACH angegeben haben. Die Untersuchung ist stets mit strömenden Gas bei Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes ausgeführt worden (vgl. Abb. 1 u. 2).

In den zwei Kolben von bekanntem Inhalt werden die reinen Gase, das Stickstoffdioxyd und der Sauerstoff, aufbewahrt. Im 4,5 Liter fassenden Kolben erfolgt die Mischung der genannten Gase. Die Zusammensetzung läßt sich leicht aus der Kenntnis des Volumens und der Druckänderung bestimmen, die eintritt, wenn die Gase in den Mischungskolben eingelassen werden. An den Mischungskolben war ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr angeschlossen und dann folgte die Düse *D*, die infolge ihrer 3 Schliffe leicht auseinandergenommen und so ohne große Schwierigkeiten geändert werden konnte. Über den Hahn *H*₈ folgte dann der Anschluß an das Entladungsrohr *ER* (Schenkellänge 80 cm, innere Weite 25 mm). Das Entladungsrohr war aus gewöhnlichem Glas gefertigt und enthielt zwei große (5 cm lang) eingeschmolzene Aluminiumblechzylinder-Elektroden. Unten trug das Entladungsrohr einen Schliff *G*, an den sowohl das gerade sowie das U-förmige Ausfriergefäß *AG* angeschaltet werden konnte. Der Schliff *A* paßt auf die andere Seite des U-förmigen

¹⁾ F. RASCHIG u. W. PRAHL, Z. angew. Chemie 42 (1929), 253.

Gefäßes und *KV* ist eine Gasküvette (Länge 120 cm, innere Weite 20 mm). Das Ölmanometer *DM* dient zur Messung der Gasgeschwindigkeit. Über Hahn H_{12} geht die Leitung zur Hochvakuumpumpe. *M* ist ein Druckregler zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes im Entladungsrohr, welcher durch Heben bzw. Senken eines Niveaugefäßes eingestellt werden kann. Die eigentliche Regelung des Druckes erfolgte durch Apiezonöl, welches auf dem Quecksilber schwamm¹⁾.

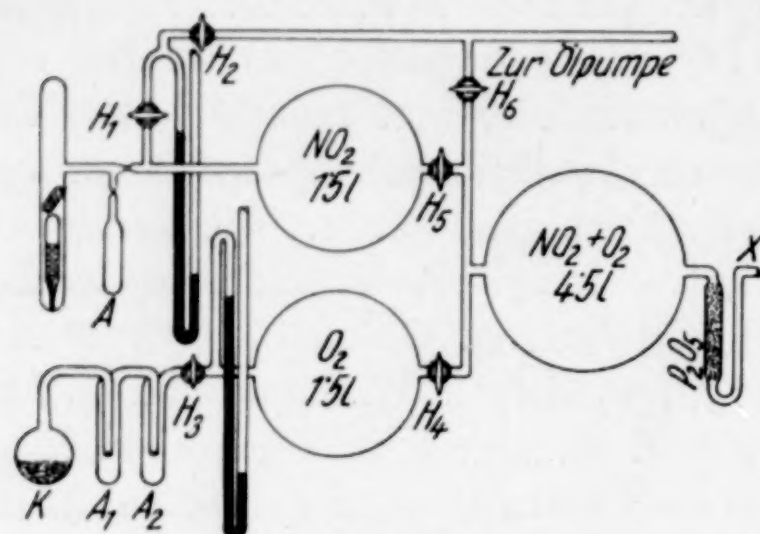


Abb. 1

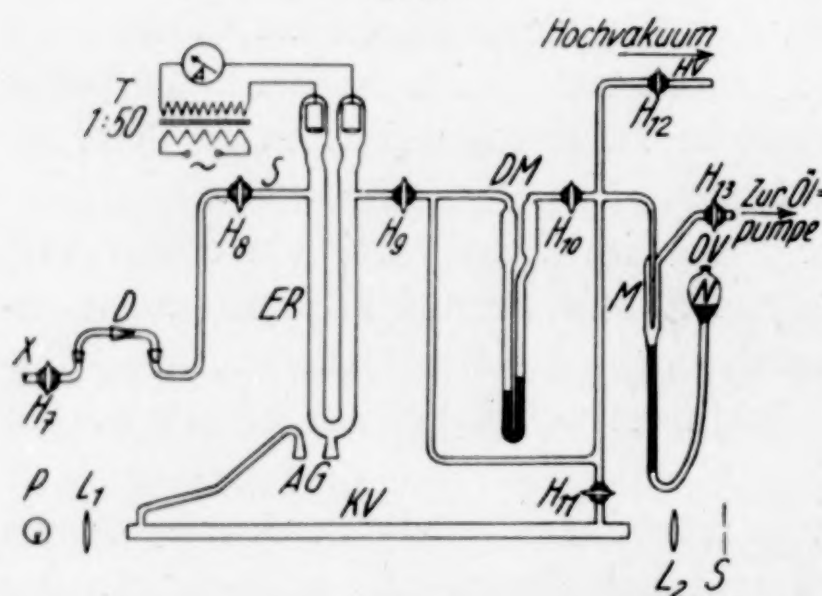


Abb. 2 (als Fortsetzung von Abb. 1)

Abb. 1 u. 2. Anordnung zur Untersuchung der Einwirkung der Glimmentladung auf eine strömende Gasmischung $\text{NO}_2\text{-O}_2$, variabler Zusammensetzung und verschiedener Gasgeschwindigkeit

geschlossen, H_{10} und H_{11} geöffnet, dann konnten die Gase unmittelbar nach der Entladung ausgefroren werden.

3. Konnte bei derselben Anordnung wie unter 2., wenn die Falle nicht gekühlt wurde, durch die Küvette *KV* das Reaktionsprodukt spektroskopisch untersucht werden.

Herstellung der Gase. Es wurde besonders viel Wert darauf gelegt, möglichst reine Gase zu verwenden. Das Stickstoffdioxid ist aus Bleinitrat mit aller Sorgfalt nach M. BODENSTEIN²⁾ her-

¹⁾ Strömungsgeschwindigkeit etwa 400 cm^3 ($2 \cdot 10^{-1} \text{ mm Hg}$) pro Sekunde.

²⁾ M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **24** (1918), 183.

gestellt worden. Wie das im Kölbchen verflüssigte Gas in das Sammelgefäß gebracht worden ist, kann aus der Zeichnung unschwer erkannt werden. Sauerstoff gewann man durch Erhitzen von reinstem Kaliumpermanganat. Die beiden Ausfrierfallen sind während der Darstellung mit flüssiger Luft gekühlt worden. Alle Gefäße wurden vor der Gasfüllung vollständig evakuiert.

Als Hochspannungsquelle diente ein Transformator von 700 Watt Leistung. Bei einer Primärspannung von 220 Volt lieferte er eine Leerlaufspannung von sekundär 10000 Volt. Belastbar war die Sekundärseite kurze Zeit bis zu 80 mAmp. Bei jedem Versuch wurde primär Stromstärke und Spannung, sekundär die Stromstärke gemessen. Die sekundäre Klemmspannung am Entladungsrohr wurde einmalig mit Hilfe eines BROWN'schen Elektrometers unter verschiedenen Bedingungen gemessen und in Tabellen festgelegt, so daß sie jederzeit ohne Schwierigkeit bestimmbar war.

Analyse. Es war festzustellen, ob das gebildete, durch die Kühlung abgeschiedene Reaktionsprodukt, Sauerstoff abspaltet. Das U-förmige Gefäß wurde nach der Entladung, nach dem Absperren der Hähne und Entfernung der Kühlung von dem Entladungsrohr weggenommen und an einem passenden Schliff der Toeplerpumpe gesteckt. In der Zwischenzeit hat sich das Kondensat genügend erwärmt und deshalb zersetzt, worauf das U-Gefäß wieder mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach dem Öffnen des einen Hahnes konnte nun unkondensierbares Gas abgepumpt und gemessen werden. In dem U-Rohre bleibt das Stickstoffdioxid (event. auch Stickstofftrioxyd) das mit $\frac{1}{20}$ n-Kaliumpermanganatlösung titriert wurde. Besonders quantitative Versuche zeigten, daß nach dieser Methode genaue Werte zu erhalten sind.

In den ersten Versuchsreihen nach diesem Verfahren sind die Versuchsbedingungen, Druck (10—30 mm Öl), Zusammensetzung der Mischung ($\text{O}_2/\text{NO}_2 = 20/1$ bis $40/1$), sekundäre Stromstärke 60 mAmp. (konstant) und Spannung von 3000—3400 Volt, von Versuch zu Versuch geändert worden. Versuchsdauer in der Regel 3 Stunden. Das Ergebnis war nahezu immer das Gleiche: Farbe des Kondensates hellblau bis fast weiß, das nicht kondensierbare Gas (etwa $0,7 \text{ cm}^3$) war Stickoxyd. Mithin kann sich kein Stickstoff-VI-oxyd gebildet haben. Auch waren in diesem Falle die erhaltenen Reaktionsprodukte nicht rein weiß, so wie sie R. SCHWARZ und H. ACHENBACH erhalten haben. Diese Versuche ließen nach der Eigenart des Verlaufes vermuten, daß der große Sauerstoffüberschuß ohne nennens-

werten Einfluß sein dürfte. Tatsächlich gab ein Versuch mit Stickstoff in der Mischung $N_2/NO_2 = 20/1$ das ganz gleiche Ergebnis.

Vollkommen den Angaben von R. SCHWARZ und H. ACHENBACH entsprechend erhält man rein weiße Kondensate, wenn man, so wie diese Autoren, ein gerades Ausfriergefäß verwendet. In diesem Fall jedoch läßt sich nur sehr wenig ($0,01-0,02\text{ cm}^3$) Stickoxyd abpumpen. Es wird demnach unter diesen Bedingungen reines Stickstoffdioxyd erhalten. Dies ist leicht einzusehen, denn in der Gas Mischung ist dieses Gas das am leichtesten kondensierbare und wird in der von Gas nicht durchströmten Röhre, die als Falle dient, ausgefroren.

Spektroskopische Untersuchungen. Eine Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Sauerstoff läßt sich durch Beobachtung des Absorptionsspektrums verfolgen. Die Anordnung der Küvette ist schon bei der Beschreibung der Gesamtapparatur angegeben. Als Lichtquelle wurde eine Osrampunkt Lampe verwendet, deren Licht durch eine Kondensorlinse gesammelt und durch eine Blende ausgeblendet durch die Küvette geschickt wurde. Nach der Küvette wurde das Licht wieder durch eine Linse gesammelt und auf den Spalt des Spektralapparates geworfen. Dieser war ein Gitterspektrograph mit einem Original-Rowlandgitter. Da die von H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER gemessenen stärksten Absorptionsbanden des NO_2 ziemlich tief im Rot liegen, war es notwendig, für die Aufnahmen Platten zu wählen, die im Rot sensibilisiert sind. Als solche wurden uns von der Firma Lainer & Hrdlicka in Wien die panchromatischen „Lainos“-Platten mit einer Empfindlichkeit bis 6600 Å und von der Agfa ihre „Spektraltotalhartplatten“ mit einer Empfindlichkeit bis 7200 Å in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Als Bezugsspektrum wurde das Spektrum des Neonlichtes aufgenommen. Bei AG, Abb. 2 wird das U-Ausfriergefäß eingeschaltet. Dieses wird entweder während der Entladung mit flüssiger Luft gekühlt oder man läßt das Gas ohne Kühlung durch die 120 cm lange Küvette strömen, in welcher das Absorptionsspektrum aufgenommen wurde.

Es wurden nun mit dieser Anordnung unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen¹⁾, welche oben S. 219 angegeben sind, Versuche durchgeführt. Es zeigte sich übereinstimmend bei allen, daß die Stickstoffdioxydbanden sofort nach dem Einsetzen der Glimmentladung verschwinden; ferner ließ sich in keinem Falle das

¹⁾ Nun wurde auch die Stromstärke variiert.

Auftreten von NO_3 -Banden feststellen. Es war nicht schwer anzugeben, wie weit die Empfindlichkeit unserer Anordnung für den Nachweis der Stickstoffdioxid-Konzentration reichte. Es wurde gefunden, daß man die NO_2 -Banden noch bei einem Partialdruck von $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg mit Sicherheit nachweisen konnte. So zeigte sich z. B., daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen (Spannung 3600 Volt, Stromstärke 45 mAmp.) in einer Gasmischung $\text{NO}_2/\text{O}_2 = 1/20$ bei einem NO_2 -Partialdruck von $2 \cdot 10^{-1}$ mm Hg durch die Glimmentladung mindestens 95% des Stickstoffdioxides zerstört werden.

Untersuchung von A. K. BREWER und P. D. KUECK¹⁾ zeigen, daß reines Stickstoffdioxid durch die Glimmentladung bis zu 98,5% zerstört wird, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt. Nach J. ZENNECK u. B. STRASSER²⁾ und H. O. KNESER³⁾ u. a. zersetzt sich in der Entladung das Stickstoffdioxid über das Stickoxyd.

Beim Ausfrieren nach der Entladung wird nun das unzerlegte Stickstoffdioxid mit den geringen Mengen des intermediär entstehenden und in der kurzen Zeit (hohe Strömungsgeschwindigkeit!) vom Sauerstoff noch nicht oxydierten NO als N_2O_3 ausgefroren. Der Sauerstoff wird bei der Glimmentladung zum Teil zweifellos in Ozon übergeführt⁴⁾, zum Teil oxydiert er auch einen Teil des gebildeten NO wieder zum Stickstoffdioxid. Dies dürfte der einzige Einfluß sein, den der Sauerstoff auf die Produkte der Glimmlichterlegung des Stickstoffdioxides ausübt. Hierdurch wird auch die stärkere Blaufärbung des Ausfrierproduktes erklärt, wenn man das Verhältnis $\text{O}_2/\text{NO}_2 = 10/1$ wählt. Das gebildete Ozon dürfte sich bei dem geringen Druck gleich wieder zersetzen, wahrscheinlich an dem Fett der Glashähne, denn ein Ausfrieren von Ozon wurde in dieser Versuchsanordnung nie beobachtet.

Weitere Untersuchungen. Alle bisher ausgeführten Versuche bestätigen, daß bei der Glimmentladung in einem strömenden Stickstoff-Sauerstoffgemisch kein Stickstoff-VI-oxid entsteht. Es schien jedoch notwendig, diese Versuche so zu führen, daß die Gase nicht mit gefetteten Hähnen in Berührung kommen, an denen eine Zersetzung einer eventuell gebildeten Stickstoffsauerstoff-Verbindung möglich wäre.

¹⁾ A. K. BREWER u. P. D. KUECK, Journ. phys. Chem. **37** (1933), 889.

²⁾ J. ZENNECK u. B. STRASSER, Phys. Ztschr. **12** (1911), 1201.

³⁾ H. O. KNESER, Ann. Phys. **79** (1926), 585.

⁴⁾ J. K. HUNT, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 30.

Zu diesem Behufe wird unten an der Entladungsröhre ein gerades weites Ausfriergefäß angeschmolzen, in welchem das Gas, nachdem es die Entladung passiert hat, ausgefroren werden konnte. Zwischen H_8 und der Entladungsröhre war ein Schliff angebracht, an welchen das U-Ausfriergefäß bei G angesteckt werden konnte. Dieses erhielt aber jetzt eine Ergänzung (Abb. 3). Die Röhre R enthielt Silicagel, welches im Hochvakuum bei 350°C vollständig entgast worden war.

Das während der Entladung in dem geraden Ausfriergefäß ausgefrorene Produkt ließ man nach Entfernung der flüssigen Luft und

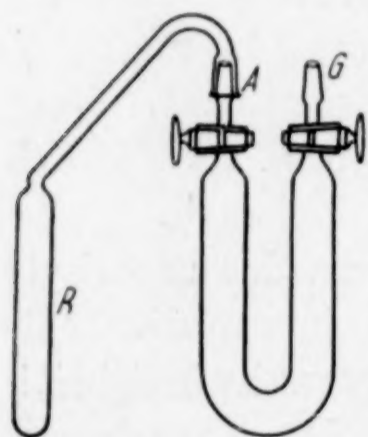


Abb. 3. Vorrichtung in der Analyse einer Gas-mischung $\text{NO}_2\text{-O}_2$ bei Verwendung von Silicagel

Herstellung von Hochvakuum verdampfen und sammelte es in der mit Silicagel gefüllten Röhre R , die nun mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nachdem sich alles in R kondensiert hatte, wurde hier die Kühlung entfernt, die U-Röhre mit flüssiger Luft gekühlt und ein nicht kondensierbares Gas mit der Toeplerpumpe abgesaugt. Das in der U-Röhre verbliebene Stickstoffdioxid konnte mit Permanganat so wie oben, titriert werden¹⁾. Jedenfalls kommt das durch die Entladung gebildete Reaktionsprodukt vor der Zersetzung nicht mit Fett in Berührung, wenn der beschriebene Vorgang eingehalten wird.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde nun eine Versuchsreihe wieder unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Zu bemerken ist vorerst, daß bei allen diesen Versuchen die Bildung von flüssigem Ozon auftrat, nicht nur, wenn der Sauerstoffüberschuß über 20/1 hinausgeht, wie R. SCHWARZ und H. ACHENBACH mitteilen. Allerdings ist die Ozonbildung bei niedrigen Drucken recht gering und ist innerhalb des weißen Ringes des Kondensates in der flüssigen Luft oft nur schwer zu sehen. Bei Aufhebung der Kühlung verdampft das Ozon sofort, während das Kondensat noch lange unverändert bleibt. Wir entfernten das Ozon jedoch um ganz sicher zu gehen dadurch, daß nach beendetem Versuch die flüssige Luft mit einem Kältebad von -150°C vertauscht wurde und so bei laufender Hochvakuumpumpe das Ozon absieden konnte. Alle Versuche dieser Reihe zeigten nun wieder, daß es nicht möglich ist, auf diese

¹⁾ Diese analytische Methode gibt vollständig richtige Werte. Ihre weitere Anwendung wird in den Monatsheften für Chemie demnächst beschrieben werden.

Weise ein ausfrierbares Produkt zu erhalten, welches Sauerstoff abspaltet. Bemerkenswert ist es, daß bei einigen Versuchen Stickstofftrioxyd ausgefroren werden konnte, trotzdem ständig Ozon vorhanden ist. Diese Bildung wird bei abnehmenden Sauerstoffüberschuß stärker, ganz den Angaben von R. SCHWARZ und H. ACHENBACH entsprechend.

Auch als die Küvette an das gerade Ausfriergefäß angeschmolzen wurde, waren die spektroskopischen Befunde die gleichen wie oben.

Mit dieser Anordnung konnte auch die Entscheidung getroffen werden, ob sie genügt, ein Auftreten von NO_3 -Banden überhaupt festzustellen. Da sich beim Ausfrieren des Stickstoffdioxyd-Sauerstoffgemisches nach dem Passieren der Glimmentladung stets etwas Ozon bildet, war zu erwarten, daß dieses Stickstoffdioxyd zu Stickstoffpentoxyd oxydiert und dieses beim Zusammentreffen mit Ozon Stickstoff-VI-oxyd liefert, welches dann in der Küvette entdeckt werden mußte. Dies hat sich im vollen Maße bestätigen lassen. Es sind Absorptionsbanden erhalten worden, welche sicher nicht dem Stickstoffdioxyd angehören, hingegen die Lage haben, welche E. WARBURG und G. LEITHÄUSER, H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER den stärksten NO_3 -Banden zuschreiben. Wie die Abbildung zeigt, beginnt die eine Bande bei der Neonline 6598 Å, die andere liegt zwischen der Neonline 6217 und 6266. Dieses Auftreten der Banden ist auch deshalb beachtenswert, weil sie bei geringeren Ozondrucken erhalten werden, als sie H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER verwendet haben, die leider keine Photographie des Spektrums veröffentlichten (vgl. Abb. 4).

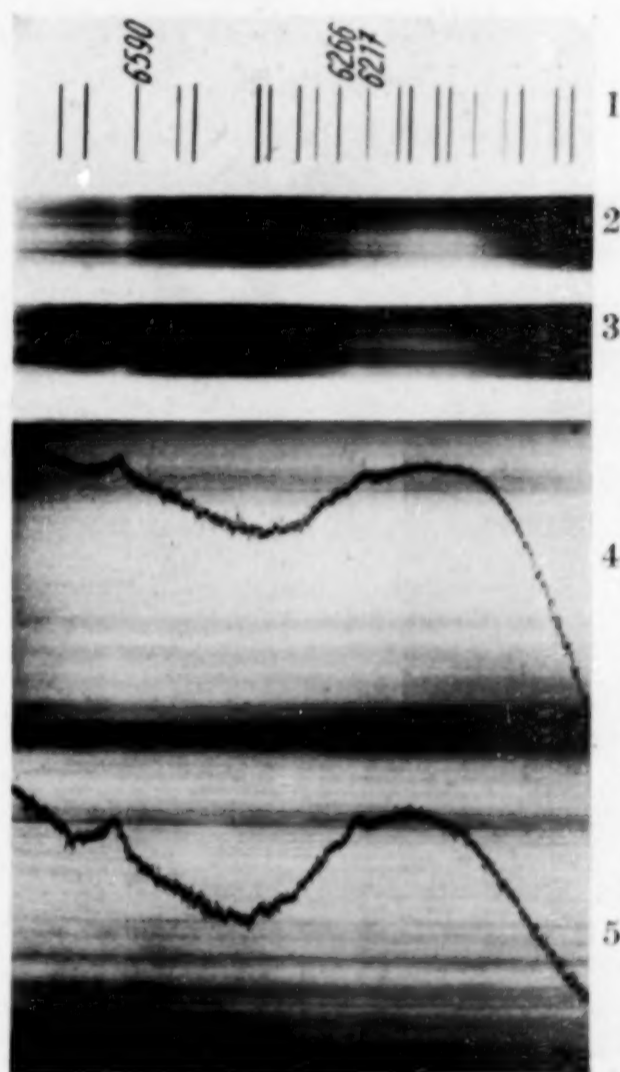


Abb. 4. 1 = Neonlineen, 2 und 3 = Absorptionsspektrum, 4 und 5 sind die 2 bzw. 3 entsprechenden Photometeraufnahmen der Absorptionsspektren

Zusammenfassung

1. Bei der Glimmentladung durch Stickstoffdioxyd-Sauerstoffgemische entsteht kein Stickstoff-VI-oxyd (NO_3).

2. Das Stickstoffdioxyd wird in der Glimmentladung mindestens zu 95% in den angegebenen experimentellen Bedingungen zerstört. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren überein.

3. Der Sauerstoffüberschuß hat auf die Zerlegung keinen merklichen Einfluß.

4. Beim Verdampfen einer Mischung Stickstoffdioxyd und Ozon bildet sich Stickstoff-VI-oxyd.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1937.